

# 纳米压印技术

孙洪文 著

電子工業出版社·

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

## 内 容 简 介

本书详细介绍了纳米压印技术的工艺、原理、仿真、应用及发展前景。纳米压印技术是在纳米尺度获得复制结构的一种成本低而速度快的方法，它可以大批量重复性地在大面积衬底上制备纳米图案结构，而且所制出的高分辨率图案具有相当好的均匀性和重复性。本书不仅可以供从事微电子、微纳加工、纳米技术的科技人员参考，也可供化学、生物、医学、光电子和磁学等领域的科研人员借鉴。同时，本书深入浅出，通俗易懂，也具有一定的科普价值。

未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有，侵权必究。

## 图书在版编目（CIP）数据

纳米压印技术 / 孙洪文著. —北京：电子工业出版社，2011.1

ISBN 978-7-121-12199-9

I. ① 纳… II. ① 孙… III. ① 纳米材料-应用-微电子技术 IV. ① TN4

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2010）第 216549 号

策划编辑：秦绪军

责任编辑：赵 娜

印 刷：

装 订：

出版发行：电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编 100036

开 本：720 × 1000 1/16 印张：12.75 字数：245 千字

印 次：2011 年 1 月第 1 次印刷

定 价：36.00 元

凡所购买电子工业出版社的图书，如有缺损问题，请向购买书店调换。若书店售缺，请与本社发行部联系，联系及邮购电话：(010) 88254888。

质量投诉请发邮件至 [zlt@phei.com.cn](mailto:zlt@phei.com.cn)，盗版侵权举报请发邮件至 [dbqq@phei.com.cn](mailto:dbqq@phei.com.cn)。

服务热线：(010) 88258888。



# 前 言

1965 年，Intel 公司创始人之一 Moore 预测：今后微电子技术和产业将以“每个芯片上集成的元件数平均每 18 个月翻一番”的规律发展，这就是电子技术领域中著名的摩尔定律。此后，四十多年的发展证实了摩尔定律的正确性，集成电路芯片的集成度平均每三年增加 4 倍。目前，半导体集成电路的主流技术已进入 45nm，并正在向 32nm 的时代过渡，采用 32nm 工艺的六核 CPU 已经商业化。

信息社会是由微电子芯片驱动的。从航天事业到日常生活，微电子芯片对于现代文明的影响可以说是无处不在，而所有的微芯片又都是光刻工艺的产物。传统微电子工业中所使用的紫外曝光光刻技术面临昂贵的光刻设备和避免光学衍射和透镜材料选择等技术难题，因此迫切需要研发出切实可行的下一代光刻（Next Generation Lithography, NGL）技术，目前已有多种候选技术：电子束刻蚀已被证明有非常高的分辨率，但其生产效率太低；X 线光刻虽然具备高产率，但 X 线光刻的工具相当昂贵；极紫外光刻也可以达到较高的分辨率但整个工艺必须在真空中进行，并且要求镜面必须近乎完美。难以克服的物理极限和昂贵的设备成本激发人们去寻找研发一种非光学、廉价且工艺简便的纳米图案复制技术，纳米压印技术（Nanoimprint Lithography, NIL）应运而生，该项技术是华裔科学家美国普林斯顿大学周郁在 1995 年发明的一种廉价且具备高分辨率的光刻技术。

纳米压印技术是在纳米尺度获得复制结构的一种成本低而速度快的方法。该技术采用纳米图案的刚性印章将基片上的聚合物薄膜压出纳米级花纹，再对压印件进行常规的刻蚀、剥离等加工，最终制成纳米结构和器件。它可以大批量重复性地在大面积衬底上制备纳米图形结构，而且所制出的高分辨率图案具有相当好的均匀性和重复性。该技术还有简单易行和效率较高等优点。因此，与极紫外光刻、X 射线光刻和电子束光刻等工艺相比，纳米压印技术



具有很强的竞争力和广阔的应用前景。纳米压印技术是一种接触式光刻技术，可以得到很高的分辨率，实验室中可以达到 5nm 的分辨率。目前，纳米压印技术已经被国际半导体技术路线图（ITRS）收录，作为下一代光刻技术的候选者，有望在 2019 年用于 11nm 的结点。

在纳米压印技术中，相当昂贵的光刻只需被用一次来制造可靠的印章，印章就可以用于大量生产复制品。所以纳米压印自从发明以来就受到了各国科学家的广泛关注，成为纳米图案复制领域的一个热点。由于纳米压印采用聚合物衬底，其优点是：表面生物相容性好，易于加工，廉价，高产量，具有优异的光学、力学、化学和电学性能（如透明性、导电性、柔韧性）。因此纳米压印除了应用于微电子工业领域外，还可以用于  $\mu$ -TAS、化学、生命科学、微光学、通信、微纳流体和数据存储等领域。

然而关于纳米压印技术各方面进行全面综合论述的文章并不多，L Jay Guo 在 2004 年发表的“Recent Progress in Nanoimprint Technology and Its Applications”（纳米压印技术的最近进展和应用）比较详细地介绍了纳米压印技术各方面的发展。时至今日，纳米压印技术已经得到了更加全面的发展，因此迫切需要一本全面介绍纳米压印最新技术的书。

本书详细地介绍了纳米压印及相关技术的工艺、原理、仿真、应用和前景。全书共分 8 章：第 1 章对纳米压印技术和相关的微电子、微压印、微机电系统（MEMS）、纳米技术等背景技术进行了介绍。第 2 章~第 4 章重点讲述了纳米压印技术的工艺：第 2 章概述了包括热压印工艺、紫外压印工艺和微接触印刷在内的纳米压印技术工艺，并进行了比较，同时还介绍了相关的软刻蚀技术；第 3 章重点讨论了纳米压印印章制备的新途径，论述了两种加工软刻蚀印章的新方法；第 4 章给出了微纳米压印的实验结果，包括各种印章和压印胶组合进行压印的分析。第 5 章讨论了纳米压印技术的理论研究，包括压印胶填充机理、填充时间等。第 6 章介绍了一些纳米压印技术相关的仿真，如分子动力学仿真等。第 7 章讨论了纳米压印技术的应用，包括在光学、电子学、生物学、医学、光电子、磁学等领域的广泛应用。第 8 章对纳米压印技术和各种下一代光刻技术进行展望，分析了下一代光刻技术面临的困境和发展前景。

本书的完成得益于作者的导师——上海交通大学陈迪教授和刘景全研



究员的精心指导。在撰写过程中参考了大量的文献，特别是近几年来新发表的论文，在此对各位文献的作者表示衷心的感谢。本书受河海大学重点学科建设经费及中央高校基本科研业务费项目（2009B32514）资助，在此一并致谢。

尽管作者试图对纳米压印技术做一个全面、准确、详细的阐述，但限于水平和经验，书中难免还存在一些缺陷和不足，希望广大读者批评指正。

作 者  
2010 年 9 月

# 目 录

第 1 章 绪论 .....	1
1.1 微电子 .....	1
1.1.1 光学光刻和极紫外光刻技术 .....	2
1.1.2 电子束光刻技术 .....	3
1.1.3 离子束光刻技术 .....	4
1.1.4 X 射线光刻技术 .....	4
1.2 微机电系统 .....	5
1.2.1 微机电系统简介 .....	5
1.2.2 LIGA 技术 .....	6
1.2.3 准 LIGA 技术 .....	7
1.3 微复制技术 .....	9
1.3.1 微复制的意义 .....	9
1.3.2 微复制工艺及其应用 .....	9
1.3.3 基于聚合物的微系统 .....	10
1.4 纳米技术 .....	11
1.5 纳米压印技术概述 .....	12
1.5.1 纳米压印技术的原理及特点 .....	12
1.5.2 纳米压印技术的发展 .....	13
1.5.3 纳米压印技术的应用 .....	15
1.6 纳米压印技术的研究现状 .....	16
1.6.1 国外研究现状 .....	16
1.6.2 国内研究现状 .....	20
1.6.3 纳米压印技术专利分析 .....	27
第 2 章 纳米压印工艺概述 .....	31
2.1 纳米压印工艺 .....	31



2.1.1	热压印	31
2.1.2	紫外压印	37
2.1.3	微接触印刷	38
2.1.4	常用纳米压印方法的比较	39
2.2	软刻蚀技术	40
2.3	纳米压印印章	43
2.4	压印聚合物	43
第3章	纳米印章制备新方法	46
3.1	FIB 制备纳米印章的新途径	46
3.1.1	聚焦离子束系统的工作原理和构成	46
3.1.2	聚焦离子束系统的应用	47
3.1.3	用聚焦离子束技术进行纳米压印印章的制备	49
3.2	全息曝光制备微纳米印章	52
3.3	纳米球光刻法加工印章	55
3.4	纳米压印方法制备纳米压印印章	57
3.5	纳米压印和光学光刻结合制备三维印章	58
3.6	旋涂法制备 PDMS 印章	59
3.6.1	旋涂法制备 PDMS 印章的原理和工艺流程	59
3.6.2	旋涂法制备 PDMS 印章的具体实例	60
3.6.3	旋涂法制备 PDMS 印章的实验结果	61
3.7	热压法大规模制备 PDMS 印章的新方法	62
3.7.1	热压法大规模制备 PDMS 印章的工艺路线	62
3.7.2	热压法大规模制备 PDMS 印章的实例	63
3.7.3	热压法大规模制备 PDMS 印章的实验结果与讨论	64
3.8	PDMS 印章中的缺陷分析	66
3.8.1	空孔	66
3.8.2	裂纹	67
第4章	纳米压印结果分析	68
4.1	纳米压印印章抗粘连层的制备	68
4.1.1	干法抗黏	69



4.1.2	湿法抗黏 .....	71
4.1.3	两种方法对比 .....	75
4.2	微压印结果及分析 .....	78
4.2.1	硅模具和镍模具制备 .....	78
4.2.2	硅模具和镍模具微压印 PMMA、PC .....	80
4.2.3	不同线宽和图形的合格率分析 .....	81
4.2.4	线条镍模具的微米压印 .....	82
4.2.5	对可压印材料 PETG 的研究 .....	83
4.3	铝线条印章压印 mr-I 9020 .....	86
4.3.1	mr-I 9020 胶介绍 .....	86
4.3.2	铝线条印章压印 mr-I 9020 .....	87
4.3.3	压印胶中的缺陷 .....	89
4.4	正交法对纳米压印工艺的优化 .....	91
4.4.1	正交法的意义与原理 .....	91
4.4.2	热压印工艺中正交法的因子和水平 .....	92
4.4.3	正交法对工艺的优化研究 .....	94
4.5	石英模具室温压印 Hybrane .....	96
4.5.1	Hybrane 胶介绍 .....	96
4.5.2	Hybrane 胶的配置 .....	98
4.5.3	石英印章压印 Hybrane .....	99
4.6	复杂图案硅印章压印 SU-8 .....	100
4.6.1	硅印章制备 .....	100
4.6.2	印章形貌 .....	100
4.6.3	SU-8 胶的旋涂 .....	100
4.6.4	硅印章压印 SU-8 .....	102
4.7	后续转移图案 .....	105
4.7.1	残留胶厚度的计算 .....	106
4.7.2	O <sub>2</sub> 刻蚀速率计算 .....	106
4.7.3	SF <sub>6</sub> 刻蚀速率对比计算 .....	107
4.7.4	双气体连续刻蚀法进行图案转移 .....	107
4.7.5	单一气体刻蚀法进行图案转移 .....	108



第 5 章 纳米压印理论 .....	110
5.1 聚物流变机理 .....	110
5.2 压印胶的流动行为 .....	113
5.3 纳米压印填充时间的理论计算 .....	116
5.4 有效压强的理论分析及提高印章寿命的新方法 .....	117
5.5 纳米压印理论的最新研究进展 .....	119
第 6 章 纳米压印仿真 .....	123
6.1 印章抗粘连层材料的选择 .....	123
6.1.1 分子动力学方法与原理 .....	123
6.1.2 分子动力学方法选择印章抗粘连层物质 .....	126
6.2 分子动力学对纳米压印工艺的仿真 .....	128
6.3 纳米压印仿真的其他研究 .....	133
第 7 章 纳米压印技术的应用 .....	134
7.1 纳米压印技术在光学领域的应用 .....	134
7.1.1 采用微纳米压印技术复制微纳光栅 .....	134
7.1.2 纳米压印技术制备聚合物微环共振腔 .....	139
7.1.3 纳米压印技术加工超材料 .....	140
7.1.4 纳米压印技术加工偏光镜 .....	142
7.1.5 纳米压印技术加工微镜 .....	144
7.2 纳米压印技术在生物医学领域的应用 .....	145
7.2.1 生物医学实验的意义 .....	145
7.2.2 生物加工材料的选择 .....	146
7.2.3 微纳米压印技术在蛋白质实验中的应用 .....	146
7.2.4 微纳米结构对不同细胞生长的影响 .....	148
7.2.5 纳米压印技术加工的硅纳米线阵列用于生物电子领域 .....	152
7.2.6 纳米压印技术制备的微阵列在生物医学中的应用 .....	153
7.3 纳米压印技术在电子学领域的应用 .....	155
7.4 纳米压印技术在磁学领域的应用 .....	157
7.5 纳米压印技术在微纳流体领域的应用 .....	157



7.6	纳米压印技术在光电子领域的应用 .....	158
7.7	纳米压印技术在其他领域的应用 .....	160
7.7.1	纳米压印技术加工铁电原件 .....	160
7.7.2	纳米压印技术加工探针 .....	161
<b>第8章</b>	<b>纳米压印发展前景 .....</b>	<b>164</b>
8.1	纳米压印技术面临的挑战 .....	164
8.1.1	纳米压印自身技术面临的挑战 .....	164
8.1.2	纳米压印技术面临的其他技术的挑战 .....	166
8.2	纳米压印技术的发展前景 .....	168
8.2.1	纳米压印技术的创新技术 .....	168
8.2.2	纳米压印技术的研究方向 .....	171
8.2.3	纳米压印技术展望 .....	172
<b>参考文献</b>	<b>.....</b>	<b>174</b>



# 第 1 章 绪 论

纳米压印技术的诞生有着广泛的技术背景，如微电子、微机电系统、微复制技术和纳米技术等。本章在介绍纳米压印技术诞生背景的基础上，对纳米压印技术和国内外的研究现状进行了简要介绍。

## 1.1 微电子

微电子技术是高科技和信息产业的核心技术，是信息社会的基石。实现信息化的网络及其关键部件无论是对各种计算机还是通信电子装备，基础都是集成电路。微电子技术是随着集成电路，尤其是超大型规模集成电路发展起来的一门新的技术，微电子产业是基础性产业，之所以发展得如此之快，除了技术本身对国民经济的巨大贡献之外，还与它极强的渗透性有关。可以毫不夸张地说，当前日益发展的信息社会是由微电子芯片驱动的，从航天事业到日常生活，微电子芯片对于现代文明的影响可以说无处不在。

1965 年，Intel 公司创始人之一 Moore 预测：今后微电子技术和产业将以“每个芯片上集成的元件数平均每 18 个月将翻一番”的规律发展，这就是微电子技术领域中著名的摩尔定律<sup>[1]</sup>。此后，四十多年的发展证实了摩尔定律的正确性，集成电路芯片的集成度平均每三年增加 4 倍，半导体器件的特征尺寸以每三年缩小 $\sqrt{2}$ 倍的趋势发展。目前，半导体集成电路的主流技术已进入 45nm，并正在向 32nm 的时代过渡，采用 32nm 工艺的六核 CPU 已经商业化，如 Intel 公司的 Core i7 980X。

所有的微芯片都是光刻工艺的产物，光刻是微电子工艺流程中最重要的和最关键的一环。国际微电子发展的趋势是：集成电路的特征尺寸将继续缩小，集成电路（Integrated Circuit，IC）将发展为系统芯片（System on a Chip，SOC）。而要实现这个目标就必须不断地改进光刻技术，对光刻技术不断提出新的要求和



挑战。

从微电子的发展历史可以看出，光学曝光工具的成本呈指数增长。在光学光刻中，通过减少特征尺寸得到高的产量，其最小特征尺寸（Feature Size）可以表达为：

$$F = k_1 \lambda / \text{NA} \quad (1.1)$$

式中， $\lambda$  是曝光波长，NA（Numerical Aperture）是光学光刻工具中透镜系统的数值孔径， $k_1$  是与工艺相关的项。通过不断减小曝光波长， $F$  值被减小。光学光刻现在采用深紫外光，但随着波长的减小，出现了许多新的技术难题，如分辨率及材料的选择等<sup>[2]</sup>。现行的沉浸式光学光刻技术<sup>[3~6]</sup>，成本和技术的复杂程度不断提高，现在大规模集成电路代工厂中用到的光刻机成本都在数千万美元以上。

传统微电子工业中所使用的紫外曝光光刻技术面临昂贵的光刻设备和避免光学衍射和透镜材料选择等技术难题，因此迫切需要研发出可行的下一代光刻（Next Generation Lithography, NGL）技术，已有多种候选技术，如极紫外光刻技术（Extreme Ultraviolet Lithography, EUV），电子束光刻技术（Electron Beam Lithography, EBL），离子束光刻技术（Ion Beam Lithography, IBL）和 X 射线光刻技术（X-ray Lithography, XRL）等。

### 1.1.1 光学光刻和极紫外光刻技术

光学光刻技术是 IC 工业中的主流光刻技术。人们通过不断开发各种分辨率增强技术，如短波长化、大数值孔径镜头、移相掩模、浸没式光刻、偶极照明双重曝光等，不断突破其理论极限，获得的 IC 器件的线宽已经进入纳米尺寸。

193nm 浸没式光刻技术（Immersion Lithography）在传统光刻机的光学镜头与晶圆之间的介质用水来替代空气，可以提高光刻系统的数值孔径，从而提高分辨率，延伸了 193nm 光刻技术<sup>[7~9]</sup>。193nm 浸入式光刻技术应解决的技术问题是：①研发高折射率的光刻胶；②研发高折射率的浸入液体，水折射率为 1.44，研发折射率为 1.6 ~ 1.7 的浸入液体；折射指数大于 1.65 的流体满足黏度、吸收和流体循环要求；③研发高折射率的光学材料。折射指数大于 1.65 的透镜材料满足透镜设计的吸收和双折射要求；④控制由于浸入环境引起的缺陷，包括气泡和污染。



157nm 光刻其光源采用氟气准分子激光,发出波长 157nm 附近的真空紫外光。面临主要困难是光学成像系统中的透镜材料:当波长短到 157nm 时,大多数光学镜头材料都是高吸收态,易将激光的能量吸收,受热膨胀后造成球面像差。目前只有氟化钙为低吸收材料,可供 157nm 使用。

随着曝光波长的缩短,将对光学光刻技术提出更多具有挑战性的难题,如高质量光源的获得,优质光学材料(高质量  $\text{CaF}_2$  单晶)的制备将更难,光刻机等生产设备昂贵,无缺陷优质掩模、抗蚀剂等的获得将更加困难等<sup>[10~11]</sup>。

作为下一代光学光刻技术的可能候选者之一——极紫外光刻是将光刻光源的波长缩短至 13.5nm 的微电子光刻技术。1999 年,极紫外光刻被负责 NGL 的美国半导体制造技术战略联盟(Sematech)选定为实现 50nm 及小于 50nm 光刻的技术途径。EUVL 被认为是最有前途的方法之一,不过其实现难度也相当高,从 20 世纪 80 年代开始探寻至今已经将近三十年,仍然未能投入使用。极紫外光刻面临的挑战之一就是寻找合适的光刻胶(Photoresist),即用来在芯片层表面光刻出特定图案的材料。它必须对极紫外辐射非常敏感,这样才能刻出图案,同时又能够抵御随后的蚀刻和其他处理步骤。

在半导体产业盛会 Semicon West 2010 上,GlobalFoundries 公布了该公司推动极紫外光刻技术投入量产的一些规划细节。按照这份计划书,GF 将在 2014—2015 年将极紫外光刻技术推向商用,届时半导体制造工艺也会进化到 22nm 和 20nm。Intel 公司一直在寻找一种能够同时满足高敏感度、高分辨率的光刻胶材料,最近终于取得了重大突破。在国际光学工程学会(SPIE)举行的光刻大会上,Intel 就进行了这方面的展示,使用一种正型化学放大光刻胶结合极紫外底层,以及一种相应的漂洗剂,最终达到了 22nm 半节距(Half Pitch)分辨率,并满足敏感度要求。

### 1.1.2 电子束光刻技术

光学波长的限制及曝光设备的复杂化导致了非光学方法的光刻技术的发展,其中电子束投影光刻(Electron Projection Lithography, EPL)是相对成功的方向之一。电子束光刻采用高能电子束对光刻胶进行曝光从而获得结构图形,由于其德布罗意波长约为 0.004nm,电子束光刻不受衍射极限的影响,可获得接近原子尺度的分辨率。电子束光刻由于可以获得极高的分辨率并能直接产生图形,不但在 VLSI 制作中成为不可缺少的掩模制作工具,也是加工用于特殊目的器件和结



构的常用方法。

用电子束刻蚀工艺制作纳米器件起源于 20 世纪 70 年代。其利用电子枪所产生的电子束，通过磁场聚焦、扫描、经计算机控制电子束的剂量后，照射在硅片的光刻胶上形成图形。该技术具有高分辨、长焦深、无需掩模（即电子束直写）、可以在计算机控制下直写任意图形等优点，在下一代光刻技术中极具发展潜力，是纳米器件设计与制造的理想手段。电子束光刻技术的主要缺点是生产效率较低，其他还有电子光学系统的相差、电子束束径与抗蚀剂的相互作用等问题。电子束光刻的邻近效应是造成图形陡度下降、影响图形分辨率的主要因素<sup>[10,12]</sup>。

美国朗讯公司开发的角度限制散射投影电子束光刻（Scattering with Angular Limitation E-beam Lithography, SCALPEL）技术曾经令人瞩目，该技术如同光学光刻那样对掩模图形进行缩小投影，并采用特殊滤波技术去除掩模吸收体产生的散射电子，从而在保证分辨率条件下提高产出效率。如掩模板的基底材料用铍（Be），阻挡层用金（Au）。通过对入射电子的不同散射实现图案化，大散射部分（通过阻挡层的电子），不会使光刻胶曝光。

### 1.1.3 离子束光刻技术

离子束光刻（Ion Beam Lithography, IBL）是在聚焦离子束技术基础上将原子离化，形成能量可控的离子束（10 ~ 200keV），再用离子束对抗蚀剂进行曝光。通过离子束中的能量、离子注入等引起抗蚀剂发生反应，改变抗蚀层的物理化学性质，形成可溶或更难溶区域，再通过显影等后续处理技术以获得微细线条的图形。离子在固体中的散射效应较小，可用较快地直接写入速度进行小于 50nm 的刻蚀，另外可以不用掩模、甚至不用抗蚀剂。这使 IB 技术作为理想的纳米器件加工技术，成为 50nm 以下刻蚀技术领域人们关注的又一个焦点。目前仍需解决的关键技术有：获得稳定可靠的离子源，离子束曝光中的对准技术，掩模技术有待进一步提高，当使用负离子抗蚀剂时会出现抗蚀剂膨胀现象，从而影响分辨率<sup>[10]</sup>。另外，离子束的产生没有电子束容易，产能很低。

### 1.1.4 X 射线光刻技术

X 射线光刻技术（X-Ray Lithography, XRL）是 20 世纪 80 年代发展非常迅



速的技术之一，欧洲、美国、日本和中国等拥有同步辐射装置的国家相继开展了有关研究。主要分支是传统靶极 X 光、激光诱发等离子 X 光和同步辐射 X 光光刻技术。特别是同步辐射 X 光作为光源的 X 光刻技术，光源具有功率高、亮度高、光斑小、准直性良好，通过光学系统的光束偏振性小、聚焦深度大、穿透能力强。X 射线光刻采用波长小于 1nm 的 X 射线，是一种接近式光刻。X 射线光刻相对于其他下一代光刻技术而言有许多优点，其工艺宽容度大、成品率高、景深大、曝光视场大、成本低等。就光刻工艺性能而言，XRL 能同时实现高分辨率、大焦深、大像场等，是其他光刻手段难以比拟的。当光刻分辨率达到 50nm 以下时，采用的同步辐射 X 射线波长范围应该为  $0.2 \sim 0.4\text{nm}$ <sup>[13,14]</sup>。XRL 发展的主要困难是系统体积庞大，系统价格昂贵和运行成本居高不下等；主要技术难题是掩模制造技术，即获得具有良好机械物理特性的掩模衬底，近年来掩模技术研究取得较大进展。目前，SiC 被认为是最合适的衬底材料。

## 1.2 微机电系统

### 1.2.1 微机电系统简介

微电子机械系统（Microelectromechanical System，MEMS，简称微机电系统或微系统）是一门新兴的交叉学科，它将微电子、精密机械、生化和信息处理等高新技术有机整合，对 21 世纪的科学技术、人类生产和生活方式将产生革命性影响，并在未来高科技战争中扮演着举足轻重的角色，是关系国民经济发展和国家安全保障的关键技术。MEMS 技术在生物医疗、精密仪器、环境保护、航空航天、军事通信等领域都有广泛的应用前景。如利用 MEMS 技术，可以制成突破通信瓶颈的全光交换机，准确检测病变的基因芯片，比手掌还小的飞行器，重量仅有几十克的微小卫星。在过去的二十几年里，MEMS 技术得到了很大的发展，部分产品已成功地商业化，如气体传感器、喷墨打印机头和汽车安全气囊等。

微电子机械系统主要有三种制备工艺，第一种是以日本为代表的微机械加工方法，其核心思想是大机器加工小机器，小机器加工微机器；第二种是以美国为代表的基于硅微电子加工的方法，它可分为体加工工艺和表面牺牲层工艺；第三种是以德国为代表的 LIGA（德文 Lithographie Galvanoformung Abformung）技术。



本书主要介绍与微压印技术相关的 LIGA 技术。

## 1.2.2 LIGA 技术

早在 20 世纪 60 年代初,德国的 Karlsruhe 原子能研究中心就致力于开发一项技术,即用气体弯曲喷射的离心力方法处理六氟化铀和轻的辅助气体,从而分离出铀同位素。为了提高这个方法的效率,需要将分离喷嘴的相关结构尺寸缩小到几个微米的尺度,这促使了 LIGA 技术的开发研究。到 20 世纪 70 年代末由该中心的 Ehrfeld 教授等开发了 LIGA 技术,该研究所于 1986 年首次进行了公开报道<sup>[15]</sup>。

LIGA 技术是三个德文单词的缩写,其代表的中文分别是 X 光深层光刻、微电铸和微复制工艺。其工艺路线如图 1-1 所示。LIGA 技术实施前的准备工作是 X 光掩模板制备。X 光掩模板必须有选择地透过和阻挡 X 光,一般的紫外光掩模板不适合做 LIGA 掩模板。透 X 光薄膜有聚酰亚胺、钛、铍、氮化硅、金刚石和石墨等材料,而阻挡 X 光的材料是高原子系数的重金属材料,如金、铂、钨等。LIGA 技术的第一步是 X 光深层光刻工艺,由于光刻的厚度要达到几百微米至数微米,用一般的 X 光光源需要很长的曝光时间,而同步辐射的 X 光光源强度是普通 X 光的几十万倍,这样就可以大大缩短曝光时间。目前较为理想的 X 光光刻胶是聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly (Methyl Methacrylate), PMMA) 基聚合物。LIGA 技术的第二步是微电铸工艺,它将显影后的光刻胶空隙用微电镀的方法填上各种金属,如镍、铜、金、铁镍合金等。微电铸的原理是在电压的作用下,阳极的金属失去电子,变成金属离子进入电铸液,金属离子在阴极获得电子,沉积在阴极上。当阴极的金属表面有一层光刻胶图形时,金属只能沉积到光刻胶的空隙中,形成与光刻胶相对应的金属微结构。LIGA 技术的第三步是微复制工艺,用微电铸工艺制造出的微复制模具可以用来进行塑料微结构器件的大批量生产。微复制工艺不仅可以廉价制造由高分子材料微器件,而且还可以在此基础上进行第二次微电铸,进行金属微器件的大批量生产<sup>[16~20]</sup>。

利用 LIGA 技术不仅可以加工硅材料,而且可以加工金属、陶瓷和塑料等各种材料。该技术的另一个显著优点是它能制造三维微结构器件,获得的微器件具有较大的高深宽比和精细的结构,侧壁陡峭、表面平整。图 1-2 是较深的 PMMA 光刻胶结构的电镜照片,其深度为 3.2 mm<sup>[21]</sup>。

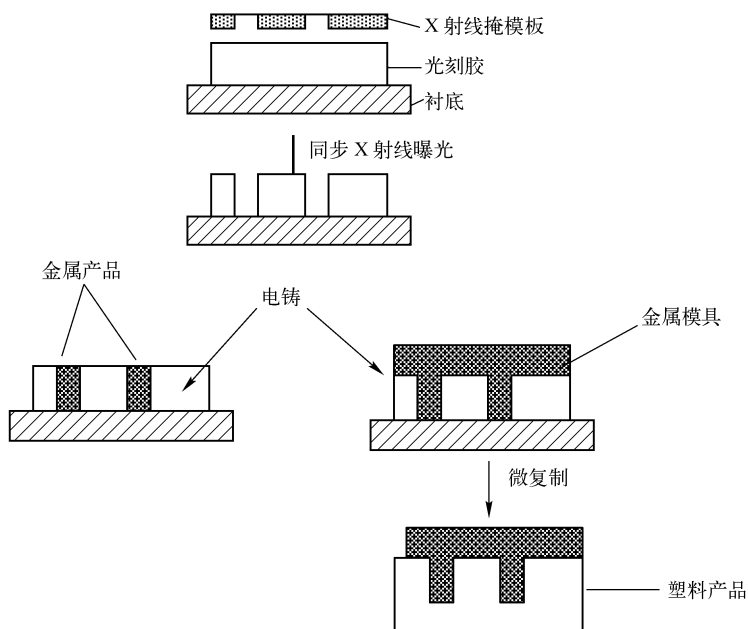


图 1-1 LIGA 技术的工艺路线

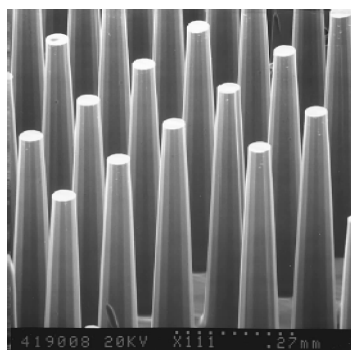


图 1-2 深度为 3.2mm 的 PMMA 光刻胶结构

### 1.2.3 准 LIGA 技术

由于 LIGA 技术需要昂贵的同步辐射 X 光光源和 X 光掩模板且光源稀少,



在我国这种情况尤其突出，只有位于中国科技大学的国家同步辐射实验室 (National Synchrotron Radiation Laboratory, NSRL)、中国科学院北京高能物理研究所的同步辐射装置 (Beijing Synchrotron Radiation Facility, BSRF) 和上海同步辐射装置 (Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF) 可以实现，这大大限制了 LIGA 技术的开发应用，近几年开发出了多种替代工艺，如用紫外光刻的 UV-LIGA<sup>[22,23]</sup>，用激光烧蚀的 Laser-LIGA<sup>[24]</sup>，用硅深刻蚀工艺的 Si-LIGA<sup>[25]</sup> 和 DEM 技术等<sup>[26~28]</sup>，虽然这些技术达到的技术指标低于同步辐射 LIGA 技术，但由于其成本低廉，加工周期短，大大扩展了 LIGA 技术的应用范围，其中以 UV-LIGA 技术的发展最为迅速。

UV-LIGA 技术是一种采用紫外光刻取代同步辐射光刻工艺的准 LIGA 技术，该技术采用紫外深层光刻、模具电铸和微复制工艺进行金属和塑料三维微结构的加工和制备，与 LIGA 技术相比，它不需昂贵的同步辐射光源和 X 光掩模板，是一种具有实用价值的非硅三维微加工技术。用紫外光刻工艺替代同步辐射 X 光光刻工艺可大大降低 LIGA 技术的成本和加工周期，目前美国 Microchem 公司<sup>[29]</sup> 提供可用紫外光进行厚胶光刻的 SU8 负性光刻胶，通常加工厚度可达 2mm，深宽比达 20。但该光刻胶对光刻工艺参数非常敏感，且重复性较差，特别是 SU8 光刻胶经过曝光和电铸工艺后生成了交联高分子，很难去除，限制了其应用。

由于硅微加工技术的发展，目前采用感应耦合等离子体 (Inductively Coupled Plasma, ICP) 的先进硅刻蚀工艺也可获得高深宽比的微结构，其刻蚀速率可达  $2 \sim 10 \mu\text{m}/\text{min}$ ，侧壁垂直度可达  $90^\circ \pm 1^\circ$ ，DEM 是 Deepetching Electroforming Microreplication 的缩写，其核心是从 ICP 深刻蚀获得的硅微结构中电铸出金属微结构模具，然后利用该模具进行塑料微结构的批量加工。DEM 技术充分利用了体硅微加工技术和 LIGA 技术的优点，解决了体硅微加工技术中只能加工硅材料的局限。与 LIGA 技术相比，该技术不需昂贵的同步辐射光源和特别的 X 光掩模板。DEM 技术具有加工周期短和价格低廉等优点，并且无光刻胶与基板的黏结问题，与微电子技术的兼容性更好。该技术的难点是要对刻蚀的硅微结构进行侧壁绝缘保护，由于硅是半导体，从硅中直接进行微电铸难度较大<sup>[30]</sup>。

UV-LIGA、DEM 技术和标准 LIGA 技术殊途同归，它们的区别只是开始形成微结构的方法不同，标准 LIGA 采用同步辐射 X 射线，UV-LIGA 采用紫外光，DEM 采用 ICP 刻蚀。一旦构成模板的微结构加工形成，接下来都是通过电铸制





备模具，最后用模具进行微复制。

## 1.3 微复制技术

### 1.3.1 微复制的意义

复制技术已经深入到现代生活的各个方面：宏观如日常生活中的盖章和刻录光盘等；微观如制备晶体管和集成电路。由集成电路加工成的计算机构成了现代信息社会的基础，3C 领域，即消费类电子产品（Consumer）、计算机（Computer）与通信（Communication）更是得到了日新月异的发展。功能强大的笔记本电脑、小巧玲珑的移动通信工具和品种繁多的家用电器都离不开微纳图案复制这一基础技术。

除了集成电路之外，微型化和微复制技术还导致了微系统的发展，开发出直径只有 1 mm 的微电动机，指甲大小的微摄像头，豌豆大小的气相色谱分析装置和灰尘大小的军用探测器等。如果说集成电路芯片提供了一个系统的思考与决策的大脑，微系统技术则凭借各种微传感器与微执行器提供了系统的感官、手与脚。系统微型化已成为今后现代工业发展的必然趋势<sup>[31]</sup>。

从晶体管到集成电路，从微电子到微机械与微流体，从微米技术到纳米技术，都离不开微复制技术，微复制技术广泛应用于各种图案转移技术中。其中，最引人注目的产业化应用便是光盘的制备。在快速发展的信息社会中，光盘作为全新的数字化“纸张”，在信息收集和传播方面的作用不言而喻，用光盘来保存和传递数据已经成为商务应用和家庭生活中不可缺少的手段。

### 1.3.2 微复制工艺及其应用

微复制工艺主要有注射成型（Injection Molding）和模压成型（Hot Embossing）两种。

注射成型的优点是加工周期短，可在 10s 内完成；缺点是材料更换困难。其工艺步骤是：将去掉基片及光刻胶的金属模壳附上带有注入孔的金属板，从注入孔向模腔中注入塑料，然后去掉模壳。在金属板上就会留下一个塑料结构。微型注射机是微注射成型的关键，一般的微注射系统大致由注射单元、微型模具、锁



模装置、脱模装置、温压控制系统、质量监控系统、制品筛选装置组成<sup>[30,32]</sup>。模压工艺虽然加工周期比注射成型长，但更换材料方便且可对多种不同塑料进行模压，因此更适合进行科学研究。

模压成型即是微压印工艺。微压印技术是微复制常用的技术之一。微压印技术只需制备一块模板，就可以快速、廉价、方便地加工出许多复制品，它还具有加工三维结构图案、加工不同材料等优点。常用于微压印工艺的塑料有聚氯乙烯（PVC）、聚苯乙烯（PS）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚碳酸酯（PC）和聚甲醛（POM）等。

采用微压印工艺，不但可以降低成本、缩短生产周期，而且可以用微复制模具进行塑料微结构器件的大批量生产，因此它在生物 MEMS、微流体器件、微光学和微分析系统等领域有广泛的应用。尤其在医学方面，由于微复制一般使用聚合物材料，廉价的聚合物材料适合医学上一次性使用的需求，且满足生物相容性的要求。如微复制工艺可用于制备微镜<sup>[33]</sup>、微芯片<sup>[34]</sup>、光盘<sup>[35]</sup>等。利用微复制工艺不但可以廉价批量地制备塑料产品，而且可以将陶瓷材料填充进塑料微结构中，经过烧结后可获得陶瓷微结构。还可以在塑料结构上进行第二次微电铸，进行金属微器件的大批量生产。

### 1.3.3 基于聚合物的微系统

相当一部分微系统是基于聚合物的，而微复制技术在绝大多数场合是在聚合物衬底上进行的。在过去的十年中，微系统和微机械加工技术取得了突破性进展，一方面是由于技术推动，材料科学、化学药品、力学、电学和生物医药工程等交叉学科的研究开发出了能加强微系统功能的高级材料，特别是聚合物材料；另一方面，由于强有力的市场需求拉动，在商业、军事、医药和工业产品等领域出现了新的应用需求，市场拉动要求新技术能够以较低的市场价格而达到所需的总体性能。

最近，高级有机聚合物和纳米技术两个新领域更是推动了材料和加工技术的扩展。这两个领域的结合可以扩大应用范围，特别是微系统技术的应用范围，聚合物已被集成电路行业用了十余年，主要作为光刻工艺中的光敏层，然后在图案转移步骤作为刻蚀掩模。这种应用在微机械领域得到了延续，聚合物材料相比传统的 MEMS 工程材料具有独特的优点。聚合物已经增强了断裂强度，具有低杨氏模量、延长断裂时间和相对低成本的优点。另外，聚合物具有惰性和生物相容的



特点,这特别适合于生物和化学应用。聚合物加工技术具有简单、多变的特点。聚合物可以被沉积到不同类型的衬底上,可以呈现不同的分子结构,所以得到的薄膜具有不同的物理和化学性能。聚合物越来越多地被用作器件结构中的功能层。这个功能层可以是体加工微机械部件的黏结层,传感器结构中的薄膜和悬臂梁,微流体阀门和泵结构中的薄膜,微流体系统中的沟槽墙壁,薄膜密封层,温度和湿度敏感层,化学和生物敏感层,制动器结构,甚至它们本身也可以作为衬底。聚合物可以被制作成具有不同程度硬度和强度的绝缘、电活性、惰性材料。当然使用聚合物也有挑战和缺点,聚合物对湿度和膨胀敏感,它们通常相对于传统的微加工材料(如硅和氧化硅)具有低的温度容忍性。成功地应用聚合物基的微技术需要以较低的迎合市场需求的成本解决加工问题。基于聚合物的 MEMS 工艺已经被广泛用于各个领域,如用于制备聚合物 MEMS 移相器、微流体芯片、聚合物 MEMS 传感器和制动器等。

材料和加工技术突破性进展的第二项来源是纳米技术,纳米技术似乎可应用于各个技术领域。

## 1.4 纳米技术

纳米技术(Nanotechnology)是用单个原子、分子制造物质的科学技术。纳米科学技术是以许多现代先进科学技术为基础的科学技术,它是现代科学(混沌物理、量子力学、介观物理、分子生物学)和现代技术(计算机技术、微电子和扫描隧道显微镜技术、核分析技术)结合的产物,纳米科学技术又将引发一系列新的科学技术,如纳米电子学、纳米材料科学和纳米机械学等。

纳米技术的灵感,来自于已故物理学家理查德·费曼 1959 年所作的一次题为“在底部还有很大空间”的演讲。这位当时在加州理工大学任教的教授向同事们提出了一个新的想法:从石器时代开始,人类从磨尖箭头到光刻芯片的所有技术,都与一次性地削去或者融合数以亿计的原子以便把物质做成有用的形态有关。范曼质问道,为什么我们不可以从另外一个角度出发,从单个的分子甚至原子开始进行组装,以达到我们的要求?他说:“至少依我看来,物理学的规律不排除一个原子一个原子地制造物品的可能性。”

纳米技术一般指纳米级(0.1 ~ 100nm)的材料、设计、制造,测量、控制和产品的技术。1990 年,IBM 公司阿尔马登研究中心的科学家成功地对单个原



子进行了重排，使得纳米技术取得一项关键突破。他们使用一种称为扫描探针的设备慢慢地把 35 个原子移动到各自的位置，组成了 IBM 三个字母。这证明费曼是正确的，两个字母加起来还没有 3 个纳米长。

1993 年，第一届国际纳米技术大会（INTC）在美国召开，将纳米技术划分为 6 大分支：纳米物理学、纳米生物学、纳米化学、纳米电子学、纳米加工技术和纳米计量学，促进了纳米技术的发展。由于该技术的特殊性、神奇性和广泛性，吸引了世界各国的许多优秀科学家为之努力拼搏。纳米技术已经开发了新一代的加工技术来精确控制在许多材料上形成纳米尺寸和结构，这些材料包括从金属到碳，从陶瓷到聚合物等各种材料。

2006 年发表于《Semiconductor Int.》的封面论文“Turning Nanoscience to Nanomanufacturing”认为：目前缺乏稳定、高效率、低成本的过程和工具来支持纳米器件和系统规模化生产，已经成为纳米科技持续发展的瓶颈。纳米制造的研究可以为纳米科技众多的研究成果开辟崭新的产业领域。

纳米科技的最终目的是以原子、分子为起点，去设计制造具有特殊功能的产品，其技术路线可分为“自上而下”（Top Down）和“自下而上”（Bottom Up）两种方式。“自上而下”是指通过微加工或固态技术，不断在尺寸上将人类创造的功能产品微型化；而“自下而上”则是指以原子、分子为基本单元，根据人们的意愿进行设计和组装，从而构筑成具有特定功能的产品，这主要利用化学和生物学技术实现<sup>[36]</sup>。

## 1.5 纳米压印技术概述

### 1.5.1 纳米压印技术的原理及特点

微电子中难以克服的物理极限和昂贵的设备成本激发人们去研发一种非光学的、廉价的且工艺简便的纳米图案复制技术，微机电系统和微复制的发展及纳米技术特别是纳米加工技术的极大提高促使了纳米压印技术（Nano Imprint Lithography, NIL）的产生，该项技术是华裔科学家美国普林斯顿大学 Stephen Y. Chou（周郁）在 1995 年发明的一种廉价、高分辨率的光刻技术<sup>[37]</sup>。Chou 的贡献就是将接触压印实现图形转移与复制这种古老的技术赋予了新的含义，即能用比较简单的设备进行小于 10nm 线宽的图形转移，并有可能将这种技术用于半导



体集成电路的生产。

纳米压印技术是在微纳米尺度获得复制结构的一种成本低且快速的方法。该技术在高温条件下可以将印章上的结构按需复制到大的表面上,被广泛用于微纳结构加工。纳米压印技术采用有纳米图案的刚性模具将基片上的聚合物薄膜压出纳米级花纹,再对压印件进行常规的刻蚀、剥离等加工,最终制成纳米结构和器件。它可以大批量、重复性地在大面积上衬底制备纳米图形结构,并且所制出的高分辨率图案具有相当好的均匀性和重复性。该技术还有制作简单易行和效率高等优点。因此,与极端紫外线光刻、X射线光刻和电子束光刻等工艺相比,纳米压印技术具有很强竞争力和广阔的应用前景。

在纳米压印技术中,相当昂贵的光刻只需被用一次以制造可靠的印章,印章就可以用于大量生产复制品。正因为此,纳米压印技术自从发明以来受到了各国科学家广泛的研究<sup>[38~53]</sup>,成为纳米图案复制领域的一个热点。

纳米压印技术是一种接触式光刻技术,它相比于光学光刻技术,具有廉价的特点,同时可以得到很高的分辨率。这种技术最初用于廉价器件的加工,现在可以达到10nm以下的分辨率。Hewlett-Packard公司已经用这种技术加工出分子存储阵列,其半周期只有65nm。纳米压印技术已经被国际半导体技术路线图(International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS)收录,作为下一代光刻技术的候选者,有望在2019年用于11nm的结点<sup>[54]</sup>。MIT的技术评论将纳米压印技术评为将改变世界的十大新科技之一<sup>[55]</sup>。

与其他可达到纳米尺度分辨率的技术相比,纳米压印技术最重要的特点是图案的结构尺寸可以从微米到纳米数量级,而且可以以批量方式实现。最近纳米压印技术已经取得亚10nm的分辨率,这已经超过最先进的光学光刻技术<sup>[56,57]</sup>。纳米压印技术可以方便地加工特征尺寸小于100nm,深宽比高达80的结构,而成本只有传统光学光刻技术的十分之一<sup>[2,58]</sup>。

此外纳米压印技术相对于其他技术还有环保的特点,纳米压印技术光刻技术是采用压印方法直接进行图形转移,不像传统光刻那样需要含有大量有害成分的显影液对光刻胶显影,因而大大降低了对环境的污染。

## 1.5.2 纳米压印技术的发展

Stephen Y. Chou 最初提出的纳米压印技术方法为热压印方法,即需要加热印



章和聚合物,使得聚合物达到其玻璃转化温度后,在较大的外加压力下使聚合物流动从而填充印章的空腔,这项技术的不足就是需要高温和高压,这增加了热预算并使得工艺周期较长,另外还有聚合物与衬底间热膨胀系数的不匹配,聚合物成型后的保持等问题。

得克萨斯州立大学的 Grant Willson 等在 1999 年提出对压印材料进行紫外光固化的思想,发明了步进—闪光压印技术 (Step and Flash Imprint Lithography, SFIL)<sup>[59]</sup>。紫外纳米压印技术 (Ultraviolet Nanoimprint Lithography, UVNIL) 特别是步进闪光压印能够在大面积衬底上形成均匀的图案,其优点还有低的压印力,低的胶黏度,没有热膨胀,残留层厚度均匀。但其缺点是适合于步进闪光压印的胶种类比较少,对能够压印图形的高度也有所限制,一般不超过 500nm。因为 S-FIL 能够在室温低压力下进行图案转移,S-FIL 受到了学术界和工业界的重视,进行了广泛的研究,如 S-FIL 工艺的研究和开发<sup>[60]</sup>,模具加工方法<sup>[61,62]</sup>,缺陷分析<sup>[62,63]</sup>和 IC 加工<sup>[64]</sup>等。

Chou 研究团队在 1998 年就压印的方式进行改进,提出了滚筒纳米压印技术 (Roller Nanoimprint Lithography, RNIL)<sup>[65]</sup>,把滚轴印刷和纳米压印技术结合起来,可以实现高产量、大面积的压印,并且容易在曲面上实现图案的复制;Chou 研究团队在 2002 年又对压印过程进行简化,提出了直接对压印材料进行压印,无需图形转移的直接快速纳米压印技术 (Ultrafast and Direct Imprint)<sup>[66]</sup>——激光辅助直接压印技术,这一成果发表在《Nature》上。

密歇根州立大学的 L. Jay Guo (郭凌杰) 研究组分别在 2002 年和 2004 年提出了逆向纳米压印技术 (Reverse Nanoimprinting Technique)<sup>[67]</sup>,纳米压印技术和光刻复合技术 (Combined Nanoimprinting and Photolithography, CNP)<sup>[68]</sup>。逆向纳米压印技术的工艺流程是把光刻胶先涂在模板上,而不是涂在衬底上,然后再压印在衬底上,利用这种方法较容易实现多层压印。而纳米压印技术和光刻技术相结合则可综合发挥各自所长,方便地加工出三维结构。为了增加纳米压印技术的产率,Guo 研究组开发出了卷对卷纳米压印技术 (Roll-to-Roll Nanoimprint Lithography, R2RNIL),这种技术可在柔性衬底上以每分钟 1m 左右的速度印制图案<sup>[69,70]</sup>,最近还在大面积柔性和硬质衬底实施卷对卷纳米压印技术并对其工艺进行了模型化<sup>[71]</sup>。这项技术自从开发以来受到广泛关注,已经成为当前研究的热点。近年来许多一流研究中心与公司都在积极研究卷对卷纳米压印技术,如芬兰的 Center for Functional Ma-



terial、美国的 Michigan University、日本的 Toshiba Machine 和 Hitachi 等，这是因为该技术能突破现有平版式压印技术工艺周期长，可加工面积小的瓶颈，具有成本低和可连续性生产的优势，而这恰是纳米压印技术能否进入商业化量产的关键指标。

纳米压印技术自从提出以来，受到了各国科学家与工程师的广泛关注，几乎每年都有新的突破和进展，现列举其中一些典型成就：

- ① 1995 年，纳米压印技术首先被周郁（Stephen Y Chou）提出<sup>[37]</sup>；
- ② 1997 年，在 PMMA 上得到了 6nm 线宽的线条结构图案<sup>[72]</sup>；
- ③ 1998 年，基于聚合物的光学器件面世<sup>[73]</sup>；
- ④ 1999 年，商用纳米压印技术设备的对准精度达到  $1\mu\text{m}$ <sup>[74]</sup>；
- ⑤ 1999 年，专用于纳米压印技术的聚合物胶问世<sup>[75]</sup>；
- ⑥ 2001 年，使用纳米压印技术首次制得微流体器件<sup>[76]</sup>；
- ⑦ 2002 年，实现了对含亚 100nm 图形的印章的抗黏处理<sup>[77]</sup>；
- ⑧ 2004 年，实现了对 8 英寸硅衬底的压印和表征<sup>[78]</sup>；
- ⑨ 2005 年，实现了三维纳米压印技术并用来加工聚合物光学器件<sup>[53]</sup>；
- ⑩ 2006 年，纳米压印技术和直接键合进行加工量子点、线等结构<sup>[79]</sup>；
- ⑪ 2007 年，开发出了适合紫外纳米压印技术的专用光刻胶<sup>[80]</sup>；
- ⑫ 2008 年，对步进 - 闪光压印 32nm 半周期图案时的缺陷进行了表征<sup>[81]</sup>；
- ⑬ 2009 年，采用室温纳米压印技术方法加工出生物传感器<sup>[82]</sup>；
- ⑭ 2010 年，结合三层纳米压印技术和湿法刻蚀加工出硅纳米线气体传感器<sup>[83]</sup>。

### 1.5.3 纳米压印技术的应用

由于纳米压印技术具有工艺灵活、成本低廉、加工快速等优点，再加上绝大部分纳米压印技术采用聚合物衬底，其优点是：表面生物相容性好，易于加工，廉价，高产量，具有优异的光学、力学、化学和电学性能（如透明性、导电性、柔韧性）。因此适合于微纳米加工的领域很广，可以用于  $\mu$ -TAS、化学、生命科学、微光学、微纳流体和数据存储等领域<sup>[84]</sup>。

关于纳米压印技术的具体应用将在第 7 章专门介绍。



## 1.6 纳米压印技术的研究现状

### 1.6.1 国外研究现状

发达国家都把纳米压印技术列入了重点发展方向，当前很多科研机构 and 大型公司都投入了大量人力、物力开展纳米压印技术印章制备、新型纳米压印技术光刻胶研发、纳米压印技术设备制造及纳米压印技术的应用等研究。比较著名的研究单位包括美国普林斯顿大学、密歇根大学、美国惠普实验室、法国 ENS 大学和瑞士 PaulScherrer 研究所等。

1991 年 3 月 22 日，美国国家关键技术委员会向美国总统提交了《美国国家关键技术》报告，将纳米技术列为政府重点支持的 22 项关键技术之一。美国科学技术委员会组织美国 30 多所著名高校和 10 余家独立咨询机构，历经数年形成战略研究报告“Manufacturing the Future, Federal Priority for Manufacturing R&D”，于 2008 年向美国总统和国会建议将“纳米制造”列为制造领域未来 10 ~ 15 年优先资助的“三大领域”之一。报告中提到的美国国家自然科学基金会（National Science Foundation, NSF）下属的纳米科学技术中心（Nanoscale Science and Engineering Centers, NSECs）提及了三家主要的纳米加工成员单位。其中加州大学洛杉矶分校 SINAM 中心（UCLA Center for Scalable and Integrated Nano-Manufacturing）有一项研究工作就是开发包括压印技术在内的新型纳米加工技术，使其能够达到 1 ~ 50nm 的分辨率，并拓展在计算、通信、光子、生物和医学等领域的应用<sup>[85]</sup>。

欧盟第六框架计划包括了对纳米压印技术和设备的研发。随着国际上这一领域技术迅速进入高端、研发的加快和竞争的日趋激烈。MONA（Merging Optics and Nanotechnologies）项目组发布了欧洲光子学和纳米技术线路图——《光学与纳米技术的融合》。由欧盟委员会发起的 MONA 项目旨在建立纳米光子学新学科。光子学和纳米技术是 21 世纪两大主要技术，是推动工业交通运输、通信、生命科学、制造业及信息技术等产业领域的关键技术。2005 年，欧盟委员会在第六框架计划中启动了 MONA 项目，MONA 项目将在全球范围内促进第六框架与相关产业的研究开发。在法国原子能委员会电子与信息技术实验室（CEALETI）的领导下，已经有六个欧洲国家及地区相关企业的人员参与到 MONA 项目





中,其中包括 Acreo、德国 AIXTRON、法国阿尔卡特-泰雷兹、ASMI、欧洲光子产业协会 (EPIC)、比利时 IMEC、光谷、德国肖特、德国工程师协会和法国里昂 Yole Développement 等公司。MONA 协会利用两年的时间,通过讲习会、专题讨论会及专家会议制定了欧洲纳米光子电子技术线路图,来自工业界和学术界的 300 余名科学人员参与了技术线路图的建设并分析了该项目的材料、设备、工艺及应用前景。项目组认为设备和工艺对提高纳米光子学器件的性能极为重要:工艺对纳米光子学的潜在影响最大,同时也将影响大量产品如金属有机化学气相沉积技术,碳纳米管化学气相沉积技术,胶体合成,溶胶-凝胶法合成,有机气相淀积,紫外线光刻,纳米压印技术和蚀刻;具有最广泛应用的设备和工艺类型包括自下而上的金属有机化学气相沉积技术、分子束外延和胶体化学及自上而下的紫外光刻技术,电子束曝光和纳米压印技术<sup>[86]</sup>。当前欧盟第七框架计划(2007—2013 年)提出了促进欧洲的经济增长和加强欧洲的竞争力,认为知识是欧洲最大的资源。该计划同样重视纳米科学、纳米技术、材料和新制造技术<sup>[87]</sup>。

纳米压印技术设备对纳米压印技术的研究的重要作用毋庸置疑。目前国际上已有 5 家纳米压印技术设备制造厂商,分别是美国的 Nanonex Corp, MolecularImprints Inc, 奥地利的 EVG Group, 德国的 Suss MicroTec 和瑞典的 Obducat。

Nanonex 是普林斯顿大学的分离公司,于 1999 年由 Stephen Y. Chou 创建,是最早的纳米压印技术公司,出售纳米压印技术设备、压印胶及压印印章。Nanonex 公司提供纳米压印技术的全套解决方案。其拥有的压印设备有 NX-B100, NX-1000, NX-2000, NX-2500, NX-3000。其中的 NX-2000 既可以用于热纳米压印技术,也可以用于紫外纳米压印技术,适用于 8 英寸晶圆的压印,具有每晶圆少于 60s 的高产率,其照片如图 1-3 所示。NX-3000 可用于步进闪光压印,亚微米对准精度,每压印场时间小于 70s,可用于 8 英寸晶圆<sup>[88]</sup>。

Molecular Imprints Inc. 是美国得克萨斯州得克萨斯大学的分公司。MII 公司提供的设备基于 Texas 大学 Grant Wilson 研究小组发明的步进闪光纳米压印技术。该公司的产品有 Perfecta TR1100, Imprio 300, Imprio HD2200, Imprio 1100。这些设备有比较低的拥有成本 (Cost of Ownership, CoO),因为它们避免使用昂贵的激光光源和透镜材料,而是使用更为普通的 365nm 紫外光源。而且可以达到 30nm 甚至还要小的分辨率。以 Imprio 1100 为例,其设备如图 1-4 所示。Imprio 1100 同时具有高分辨率和临界尺寸控制能力,能够接受的衬底尺寸范围广,为 25 ~ 76mm。Imprio 1100 是用于 LED、激光二极管、光学元件及其他图案化衬底的理想纳米压印技术工具<sup>[89]</sup>。



图 1-3 Nanonex 的 NX-2000 纳米压印设备



图 1-4 Molecular Imprints Inc 的 Imprio 1100 纳米压印设备

EV Group 公司推出的 EVG620, EVG6200, IQ Aligner 和 EVG770 适合于紫外纳米压印技术; EVG510HE, EVG520HE 和 EVG750 适合于热压印。以 EVG770 为例,这是一台全自动热压印设备,具有产量高、冷却快速、压印力大等特点,其设备如图 1-5 所示。EV Group 宣布在 NIL Fab Inc. 和 Heptagon 安装了纳米压印技术光刻设备。此外 EVG 公司组织了一个被称为“NILcom”的联盟,这个联盟拥有来自公司、大学和研究院的 12 个成员,致力于纳米压印技术光刻技术的商用化<sup>[90]</sup>研究。



图 1-5 EV Group 的 EVG770 热压印系统

SUSS MicroTec 公司出售的纳米压印技术设备有 MA/BA8 Gen3, MA/BA6 (Gen2) 和 MJB4。以 MA/BA8 Gen3 为例,它可以用于硬质模板紫外纳米压印光刻,也可用于大面积软质模板压印光刻。其压印分辨率高达 50nm。另外它还适用于生产亚微米级的线性透镜阵列。MA/BA8 Gen3 光刻机加装选件后,可选配不同的压印,即紫外纳米压印和紫外复制压印。可靠而灵活的 SUSS 光刻机,配以纳米压印技术光刻 NIL 和紫外复制技术,成为即经济又具有创新性的研发工具,在紫外光刻和压印光刻之间轻松、快速互换。具有高度工艺灵活性,适合多种模板和基片尺寸<sup>[91]</sup>。MA/BA8 Gen3 设备如图 1-6 所示。



图 1-6 SUSS MicroTec 公司的 MA/BA8 Gen3 压印设备



Obducat 公司是微纳米图案复制加工光刻技术的主要供应商，也是提供纳米压印设备的较早供应商。它们的产品有两种系列，一种是用于研发的纳米压印系统 Eitre 系列，如图 1-7 所示。Eitre 可提供灵活的、低成本的压印方案，适用于热压印，也可用于紫外压印 Eitre 系列有三个产品：Eitre3，Eitre6 和 Eitre8，分别用于最大 3 英寸，6 英寸和 8 英寸的压印面积。另外一种是由于生产的纳米压印 Sindre 系统。这个系统的 Sindre 400 / 600 / 800 分别可压印 4 英寸，6 英寸和 8 英寸的区域，Sindre 系列产品的特点是适合于全自动生产，能有较高的生产效率，标准的配置每小时可处理 30 片晶圆<sup>[92]</sup>。



图 1-7 Obducat 公司的 Eitre 压印机

### 1.6.2 国内研究现状

目前，国内从事纳米压印技术研发的单位主要有西安交通大学、华中科技大学、复旦大学、北京大学、上海交通大学、南京大学、浙江大学、苏州大学和中国科学院一些单位等，这里简单介绍目前的一些研究成果。

#### 1. 西安交通大学

丁玉成教授的研究团队开展纳米压印技术光刻技术的研究，已开发了工程实验样机，并在实验室实现了 30nm 线宽复杂图形的大规模生成。如文献 [93] 总结了纳米压印技术机器衬底载物台的几种不同装置。目前（2009 年起），该团队



正致力发展一种静电诱导的纳米结构流变成形方法和工业实现技术。

丁玉成的研究团队将微纳制造技术引入光电子产品制造领域,开展了此类产品的纳-微-宏跨尺度的集成制造技术研究。目前主要开展以下几个方面的工业应用研究:

(1) 超大规模集成电路图形化纳米压印光刻。针对纳米压印光刻成为下一代光刻技术的前景,研发其工业化的核心工艺技术和装备关键技术。目前的研究将致力于解决高分辨率压印模板制造,模板寿命保障,图形转移缺陷控制,多层套印精度保证等核心问题。

(2) 将纳米压印技术引入聚合物太阳能电池的制备,通过异质结结构的纳米图形化,提高光电转换效率。将纳米晶、纳米线等纳米结构引入有机-无机复合太阳能电池制造,实现其机械柔性和高光电转换效率。研究团队期望在常规的硅系太阳能电池之外,探索新一代太阳能电池的结构和大规模制造技术。

(3) 将微结构图形化技术和碳纳米管生长技术相结合,探索新型场发射显示技术。将纳米结构成形技术应用于表面传导电子发射显示器(Surface-conduction Electron-emitter Display, SED)显示器阴极结构的制造。相关研究将面向下一代(后等离子体显示器时代和后液晶显示器时代)的显示器,期待发展创新的制造工艺方法和装备实现技术。

## 2. 华中科技大学

华中科技大学加工的纳米压印设备如图1-8所示。其纳米压印机由以下几个模块或子系统组成<sup>[94,95]</sup>:

- ① 减震台及机架
- ② Z方向位移控制系统
- ③ 实时压力监测系统
- ④ 加热板温度控制系统
- ⑤ 自动找平模块
- ⑥ 紫外光源及其时间控制系统
- ⑦ 真空吸紧式承片台与压印头模块
- ⑧ 软件模块

他们研制的纳米压印技术光刻机可以同时适应热纳米压印和紫外纳米压印,通过合理的设计,该纳米压印光刻机具有较高的位移控制精度和压印力检测精度,能够同时满足从毫米级到纳米级压印工艺的要求。



图 1-8 华中科技大学纳米压印设备

## 3. 复旦大学

复旦大学的屈新萍研究小组研究范围很广，包括纳米压印模板的加工、复制，纳米压印技术与光刻复合工艺加工片上芯片器件，逆向纳米压印，纳米压印加工二维光子晶体用于提高光透射率，纳米压印加工量子线作为高灵敏度生物传感器，以及纳米压印加工微纳流体沟道等。他们<sup>[96]</sup>最近采用三层纳米压印结合刻蚀技术加工出只有 22nm 的硅纳米线，如图 1-9 所示。

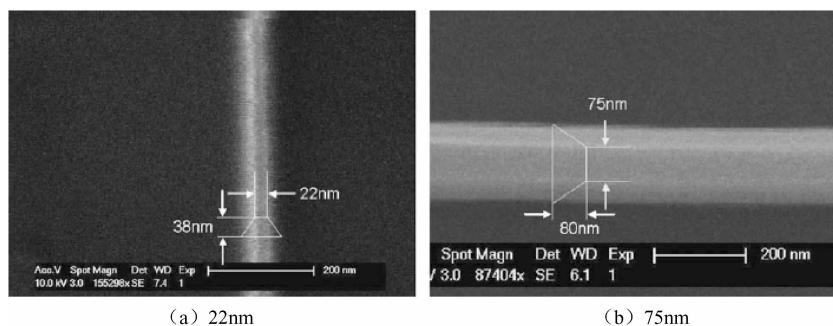


图 1-9 硅纳米线顶部宽度

## 4. 北京大学

文献 [97] 发展了紫外光固化纳米压印适用于软膜压印的双层膜图形转移技



术。该双层膜由廉价的光胶和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 构成, 对光胶层的压印可用普通的光学曝光仪实现, 然后再将图案用反应离子刻蚀的方法转移到 PMMA 层中。为了证明方案的可行性, 他们在两种不同材料的半导体基片上压印了三角晶格的光子晶体和准晶结构的图案, 并用剥离的方法将它们转移到金属薄膜上, 最后成功地进行了硅片刻蚀实验。这一纳米制作方法对大面积纳米光子结构和光学集成芯片的制造是普遍适用的。

自然界中存在形形色色的纳米结构, 这些天然纳米结构有着独特的生物功能, 是自然界经过数亿年进化的结果。刘忠范、张锦等利用纳米压印技术, 成功地实现了这些天然纳米结构及其功能的可控复制, 为纳米结构仿生提供了新的技术路径<sup>[98]</sup>, 相关文章在 Small (2006, 2, 1440) 上发表之后, 受到广泛关注和报道。

## 5. 上海交通大学

上海交通大学的王庆康教授也着力于纳米压印设备的研制和纳米压印工艺的研究工作。他们<sup>[99]</sup>研究了采用全氟四氢辛基硅烷 ( $F_{13}$ -TCS) 对纳米压印技术中所用  $SiO_2$  模板进行表面修饰的情况, 分析了用气相法在  $SiO_2$  模板表面形成  $F_{13}$ -TCS 单分子膜的形成过程及化学机理, 并用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 和视频光学接触角测试仪对模板修饰表面的元素成分、价态和表面能进行了测试表征, 用原子力显微镜 (AFM) 对压印过程中的模板结构及模板复制结构进行了对比分析。结果表明, 通过  $F_{13}$ -TCS 对  $SiO_2$  模板的表面修饰, 可以大大降低模板与压印聚合物层之间的相互作用力, 在纳米压印技术过程中实现结构较好地转移和复制。

压印光刻在图形转移之后, 需要去除残留在凹槽底部的胶。他们<sup>[100]</sup>采用 RIE 工艺对紫外压印胶的刻蚀速率进行了研究。结果表明, 随着气压或气体流量增大, 刻蚀速率均会先增加, 达到一定值后又开始下降; 在刻蚀气体中加入  $SF_6$  后, 会减少钻蚀, 但刻蚀速率会有少许下降; 而在刻蚀气体中加入少量  $SF_6$  且压强及流量较大时, 各部分的刻蚀速率一致性较好。由此得到了一个优化后的刻蚀条件, 反应气体:  $O_2 + SF_6$ , 气体流量分别为  $40cm^3/min$  和  $5cm^3/min$ , 压强  $9.31Pa$ , RF 功率  $20W$ , 此时刻胶速率可稳定在  $0.8\mu m/min$  左右, 且均匀性较好。



## 6. 南京大学

最近，南京大学微结构国家实验室、材料科学与工程系陈延峰、葛海雄教授的研究组发展了一种纳米压印技术-软压印复合纳米加工技术，实现了小于 15nm 分辨率的无外压紫外光固化纳米压印，并且可在曲面与不规则非平面上加工高分辨率纳米结构，相关成果发表于美国化学会《纳米快报》<sup>[101]</sup>。该研究组成员设计和制备了一种由弹性支撑层与刚性结构层组成的新型压印模板，把纳米压印技术刚性模板的高分辨率与软压印弹性模板的易弯曲性的优点有机结合。模板的双层界面之间通过高分子互穿网络结构达到弹性支撑层与刚性结构层的紧密键合。使用紫外光固化纳米压印技术工艺，无须外加压力成功复制亚 15nm 分辨率的纳米结构。课题组演示了在 125 $\mu\text{m}$  直径通信光纤的圆柱形曲面加工 200nm 周期光栅图案。该复合压印技术可以在实验室条件下，可以更加高效、低成本制备纳米结构：同时把纳米压印技术的应用范围从简单平面衬底拓展到高曲率曲面和复杂形貌的非平面。这一技术的研制成功，不仅使得实验室制备纳米结构更加便捷：通过对模板进一步完善并结合相应的压印设备，有可能实现工业化、更低成本的纳米压印。而该技术的曲面纳米结构加工能力，在制造布拉格光纤光栅（Fiber Bragg Grating）、人工复眼/电子眼、折/衍混合光学元件（HybridOptics）、纳机电系统（NEMS）等方面都大有用武之地。

## 7. 浙江大学

浙江大学开展了全自动聚合物微流控芯片压印机的研究与设计工作，系统由如下几部分组成：加热/冷却装置，液压压力装置，真空装置和控制系统等。该系统已经用于实际的聚物流控芯片制作，能够满足聚合物微流道压印成形的工艺要求。作为微流控芯片压印机的机械结构，包括容纳半导体热电制冷器的加热板、隔离真空与外部环境的真空罩、带动加热板上下运动的液压缸及支撑以上结构的支架和工作台<sup>[102]</sup>。

## 8. 苏州大学

在国家发改委科技专项和苏州市科技专项的资助下，苏州大学申溯博士带领的课题组，研制成功了“微区纳米压印技术系统”（Micro-head Nano-Imprinting System, NanoMakerII），顾名思义就是在微小区域上进行微纳米结构的压印。微区





纳米压印系统 (NanoMakerII)”主要针对“阵列微纳米结构器件和模具”的研制,如制作微透镜阵列、光变衍射图像阵列、MEMS 和微纳光电子器件等。NanoMakerII 具有压印深度和微结构转角可控特点,根据设计要求压印出不同深度和取向角的压印单元并组成列阵。NanoMakerII 的压印方法已申请中国发明专利。新型 NanoMakerII 单面压印 NIL 设备进入工程化的纳米技术的应用领域,支持多种材料,如光刻胶和聚合物的压印光刻等,应用领域包括涵盖亚波长衍射光学元件、纳米电子器件、光存储器件、表面等离子体集成光器件、光生物芯片和微流体器件等。具体应用如可加工各种微透镜阵列、微区纳米结构压印、金字塔微结构和其他复杂结构、BioChip,微透镜扩散薄膜模具等<sup>[103]</sup>。图 1-10 给出了采用 NanoMakerII 制作的微透镜阵列<sup>[104]</sup>的照片。

NanoMakerII 设备的性能参数如下<sup>[104]</sup>:

压印分辨率: 50nm

压印深度: 50nm ~ 500nm 可控

微区尺寸: 微区 10 ~ 500nm, 小区 500 $\mu$ m ~ 2mm, 中区 2mm ~ 5mm

压印头: 旋转角度: 0 ~ 180°, 微压印头抬升均有伺服电机驱动

加热温度 (数控): 室温至 300°C, 10min, 稳定性 1°C

压力传感: 气压传感器, 深度控制

微压印头: 伺服电机控制

平台: 伺服电机或者纳米陶瓷电极驱动, 精度 (检测传感) 可根据客户要求定制

软件: 支持点阵运行模式, 支持客户设定

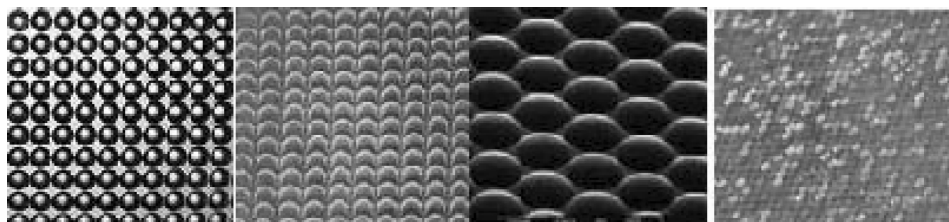


图 1-10 采用 NanoMaker II 制作的微透镜阵列照片

总体来说,限于研究经费,国内的研发工作处于相对较低的层面,只有整合优势资源和加大科研 (包括人力和经费) 投入,才有可能跟上纳米压印快速发展的步伐,当前应尽快研发拥有自主知识产权的纳米压印曝光技术和相关设备,



才能在未来纳米制造领域的市场竞争中处于主动地位，打破国际上在纳米制造高端技术领域出现的垄断和封锁。

可喜的是，近年来国内已有了一些纳米压印相关的公司，如无锡的英普林纳米压印设备制造有限公司，该公司以纳米压印技术为基础，依托于南京微结构国家实验室与南京大学材料科学与工程系这一科研平台，致力于研发、推广和销售具有自主知识产权、世界先进水平的纳米压印设备、模板、压印胶材料等系列纳米压印产品，提供完善的纳米微加工与纳米压印服务。公司以纳米压印为核心，研发、生产和销售：各种具有光、电、生物功能的器件与产品；国防与航天探测领域、民用核辐射检测与光谱检测等国家重大发展领域急需的极端尺度与特种结构、功能光栅。公司将以高科技为核心，利用长三角地区产业配套的优势，推动纳米压印技术的产业化、规模化应用。他们的纳米压印样机如图 1-11 所示。该纳米压印机利用紫外曝光或者热压固化实现压印图案在压印高分子胶层中的复制，并通过各项功能与过程参量的优化与筛选，通过远程 PLC 控制系统结合触摸屏单元，实现纳米压印全过程的实时监控与全自动化控制<sup>[105]</sup>。



图 1-11 英普林纳米压印设备制造有限公司的样机

另外，政府机构也积极推动纳米压印技术的发展，如上海纳米技术研究发展中心在大力推动纳米压印技术在上海地区的发展，近年来在纳米专项指南中都列



出了该项目。我国自然科学基金委也设立了重大研究计划“纳米制造基础研究”，2009年开始实施，持续6~8年。

当前火热的物联网与纳米压印技术也有关联。2009年8月7日，国务院总理温家宝在无锡考察时指出，应高度重视物联网的发展，指示“把传感系统和TD技术结合起来”，“尽快建立中国的传感信息中心（或者叫‘感知中国’中心”）。2009年11月底，国务院已正式批准同意，支持无锡建设国家传感网创新示范区（国家传感信息中心）。此前，中国科学院、清华大学、北京邮电大学和东南大学等20多家科研院所已在无锡设立机构；中国移动、中国联通和中国电信三大移动运营商也先后“登陆”，与无锡市政府签约开展传感网应用技术研究合作，传感网各类资源要素已聚集无锡。无锡市以建设国家火炬创新实验城市为龙头，通过招才引智行动和政产学研合作行动，以科技创新创业创意载体为核心的创新环境建设行动，大力引导和鼓励全社会投身自主创新和科技创业实践，区域创新能力得到显著提升，在微纳、微电子、集成电路、通信网络等重点技术领域形成了较强的先发优势，从而为无锡发展传感网产业，建设“感知中国”中心奠定了较为坚实的基础。无锡市正计划设立纳米压印技术研发与产业基地，以美国国家工程院院士周郁（Stephen Y. Chou）为依托，与普林斯顿大学纳米结构实验室合作共建纳米压印技术研发与生产基地。先期启动投资2000万美元的高亮度发光管LED芯片制造与封装项目，成立无锡纳光公司（nano-LED）。使用该工艺的生产制造成本仅为目前主流工艺的1/5，且完全适应各种类型的无线传感器产品的研发与制造，并能改善和提升相关产品的使用性能<sup>[106,107]</sup>。

### 1.6.3 纳米压印技术专利分析

针对指定技术领域，提取专利数据，研究专利分布，能够获知产业发展的历史与现状，跟踪核心技术、创新热点、技术发展态势，评估其技术活动程度、技术生命周期、演变过程和未来发展趋势，本书试对一些主要的纳米压印技术相关专利进行分析。关于纳米压印技术的专利，基本涉及了纳米压印相关的装置、工艺、胶、模板加工等各个方面。其中以纳米压印工艺偏多，有的申请专利同时涉及工艺和装置，具体可以总结为表1-1。

在表1-1的专利中，部分涉及纳米压印的装置如何构造，一般都至少包括一

个能施加压力的卡盘和载物台，而且要保证两者之间均匀度好、平行度好、压力分布均匀。另外一种涉及装置的专利是关于对纳米压印机器的监视，如在纳米压印技术过程中监视胶的状态并记录，这些可以为纳米压印工艺优化提供第一手的资料，还有的专利涉及平行度的检验。

表 1-1 国外核心纳米压印技术专利一览表

纳米压印技术 专利分类	专 利 项 数		具 体 题 目
纳米压印 技术工艺	11		UV nanoimprint lithography process using elementwise embossed stamp and selectively additive pressurization
			Method and apparatus for high density nanostructures
			MEMS devices with voltage driven flexible elements, Montelius
			Multi-channel drop filter using photonic crystal
			Capacitive measurement method and system for nanoimprint process monitoring
			Microcontact printing method using imprinted nanostructure and nanostructure thereof
			UV nanoimprint lithography process and apparatus
			Articles comprising nanoscale patterns with reduced edge roughness and methods of making same
			Compositions and processes for nanoimprinting
			Substrate for and a process in connection with the product of structures
			MEMS devices on a nanometer scale
纳米压印 技术材料	5	模具备制 4	Method for manufacturing large area stamp for nanoimprint lithography
			Template and methods for forming photonic crystals
			Nanometer-scale engineered structures, methods and apparatus for fabrication thereof, and applications to mask repair, enhancement, and fabrications
			Method in connection with the production of a template and the template thus produced
		压印胶制备 1	Compositions and processes for nanoimprinting



续表

纳米压印技术 专利分类	专 利 项 数	具 体 题 目
纳米压印 技术设备	4	Uniform pressing apparatus
		Method and apparatus for high density nanostructures
		UV nanoimprint lithography process and apparatus
		Uniform pressing apparatus

关于纳米压印的材料制备,有的专利讲了模板的制备方法,如制作有大面积图案印章,方法是首先制作小面积的印章,然后用步进一重复的方法用加工的小面积印章制备大面积的印章。有的涉及加工三维的纳米压印技术印章,主要是采用多层曝光技术。

部分专利讲了纳米压印胶的成分和衬底的制备,还有的专利涉及了脱模剂的构成和功能。

纳米压印工艺专利中一类是纯粹的工艺方法,其中有常提到的热压印方法、微接触印刷和紫外压印方法。热压印方法是在高温高压下胶体流动形成图案的方法。微接触印刷是利用 SAM 层形成图案结构。紫外压印方法主要是用一个紫外灯来提供紫外光以固化印章和衬底间的胶,形成最终的图案。另外,还分别有专利提到了室温纳米压印技术、Roll-to-Roll 压印工艺和激光辅助的压印工艺。室温下进行模压,可以避免像传统在高温下压印由于印章和衬底间不同的热膨胀系数所导致的有害效应。Roll-to-Roll 压印工艺在适当介质上复制高分辨率的三维压印图案。激光辅助的压印工艺可以直接从模具转移图案到融化的半导体材料。

纳米压印技术工艺相关专利中还许多涉及了工艺的优化,如减少边界和侧壁的粗糙度,减少压印时图案的扭曲及对工艺参数的优化;还有专利提出衬底和模板间的对准技术(这方面的专利相对较多),压印过程中模具的变形,用电场辅助进行纳米压印等。

纳米压印工艺的第三部分专利是涉及用纳米压印工艺加工具体的微纳米结构和器件的制作,如纳米高密度光盘、MEMS 器件中的部分结构、光子晶体器件、半导体中的应用(如低  $k$  介质材料中形成图案)、用于红外光学元件的硫族化物层和分子电路等。



专利发明人主要有美国学者如 Stephen Y. Chou (Princeton, NJ) 和一些韩国及中国台湾地区的学者。另外, 从表 1-1 中的专利可以看出, 纳米压印技术的专利已经完全国际化了, 在中国大陆地区发表专利较多的有惠普公司和其他外国公司, 而我国台湾地区学者在美国也申请了多项专利。Stephen Y. Chou 则同时在国外和国内申请了专利。

## 第2章 纳米压印工艺概述

纳米压印的工艺方法主要包括热压印（Hot Embossing Lithography, HEL）、紫外压印（UltraViolet NanoImprint Lithography, UV-NIL）（包括步进一闪光压印（Step and Flash Imprint Lithography, S-FIL））和微接触印刷（Micro Contact Printing,  $\mu$ CP）。本章在介绍以上三种纳米压印工艺的基础上，将与微接触印刷相关的其他软刻蚀技术也一并介绍，并分别讨论了纳米压印印章和纳米压印胶相关的内容。

### 2.1 纳米压印工艺

复制微纳米尺度的图案对于微纳技术和纳米科学的发展起着非常重要的作用。最近几年里，发明了许多非传统的用于形成微纳米图案的方法，如微接触印刷、纳米压印技术、AFM 光刻、蘸笔光刻等。其中纳米压印技术（NIL）是大批量加工纳米图案且具有高分辨率的最有前景的技术之一，它主要利用光刻胶材料的力学变形来完成图案的复制，完全避免了常规光学光刻中遇到的光衍射和束闪射等限制分辨率提高的问题。

从广义上讲，纳米压印的工艺方法主要包括热压印、紫外压印（包括步进一闪光压印）和微接触印刷。微接触印刷既可看作是一种压印技术，也属于软刻蚀技术。早期的纳米压印技术通常指的就是热压印技术，但由于热压印技术的一些缺点和紫外压印与微电子工艺的兼容性等，紫外压印也受到更加广泛的关注。

#### 2.1.1 热压印

热压印主要应用具有纳米尺度的模具来模压旋涂在晶圆衬底上的聚合物材



料, 聚合物材料在模压前必须加热到其玻璃化温度以上时压印会在聚合物材料中形成与模具相反的图案, 然后用  $O_2$  等离子体刻蚀工艺去除残留的聚合物薄层并根据需要进行后续的图形转移。使用热压印技术, 只要简单的设备和工艺, 就可以得到复制精度很高的图案, 且分辨率可达亚  $10\text{nm}$  的图案<sup>[72]</sup>。所以热压印在发明之后的短短几年中就引起了广泛的关注。

在纳米压印工艺中, 结构图案转移到被加热软化的聚合物后, 通过冷却到聚合物玻璃化温度以下固化得到聚合物结构, 其流程如图 2-1 所示。

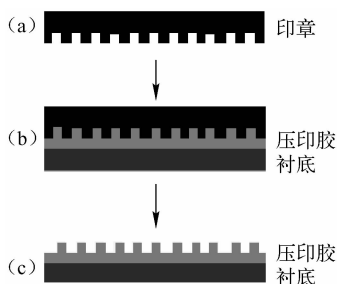


图 2-1 纳米压印技术流程框架图

从图 2-1 可以看出, 纳米压印工艺三个主要步骤分别是印章制备、升温加压过程和降温减压脱模过程。

(1) 制备印章/模具过程。印章的制备方法多种多样, 如使用紫外曝光、刻蚀、传统微机械加工等。印章制备好后一般还要进行施加抗黏层的步骤, 如涂覆含氟的抗黏层等。

(2) 升温加压过程。首先将印章和聚合物加热到聚合物的玻璃化温度以上, 使聚合物先后达到高弹态和黏流态, 这样可减少在模压过程中聚合物的黏性, 增加流动性。当达到黏流态时施加外力, 可产生链段伸展和高分子链滑移双重运动, 从而使聚合物填充模具中的凹型区域。

(3) 降温减压脱模过程。热压过程结束后, 印章和聚合物被冷却到聚合物玻璃化温度以下, 高聚物又会固化成型, 并有足够大的机械强度。最后进行脱模。

脱模后可以通过  $O_2$  RIE 干法刻蚀去除残留的聚合物层, 以暴露出衬底图案, 接下来就可以进行图案转移。图案转移有两种主要方法, 一种是刻蚀技术, 另一种是剥离技术 (Lift off)。刻蚀技术以聚合物为掩模, 对聚合物下面层进行选择性刻蚀, 从而得到图案。剥离工艺一般先采用镀金工艺在表面形成一层金层, 然



后用有机溶剂进行溶解，有聚合物的地方要被溶解，于是连同它上面的金一起剥离，这样就在衬底表面形成了金的图案层，接下来以金为掩模，进一步对金的下层进行刻蚀加工。

一个采用聚焦离子束（FIB）刻蚀印章的纳米压印技术流程环节见表 2-1。

表 2-1 纳米压印技术详细工艺步骤举例

	实 验 步 骤	实 验 内 容
印章制备	领取硅片	双抛硅片
	切割硅片	在切割间切硅片
	清洗硅片	丙酮超声 4 分钟 + 乙醇超声 4 分钟 + 去离子水超声 2 分钟，140℃烘干
	溅射硅片（可选）	在抛光面溅射 300nm 的金属
	分割硅片	掰开硅片，分成小块
	FIB 刻蚀	用 FIB 对硅或硅上的金属进行刻蚀，形成纳米印章
	AFM 测量	对印章用 AFM 检测
	抗黏处理	对印章表面进行氟化处理
衬底制备	领取硅片	双抛硅片
	切割硅片	在切割间切硅片
	清洗硅片	丙酮超声 4 分钟 + 乙醇超声 4 分钟 + 去离子水超声 2 分钟，180℃烘干
	硅片甩胶	在抛光的一面甩胶，转速 300~1000rpm
	前烘	热板 60℃~95℃，时间 1~3 分钟
	测量胶厚	用台阶仪测量胶厚。扫描长度 2000μm，时间 60s，Stylus Force: 5mg，M. Range: 65kÅ.
	分割硅片	掰开硅片，分成小块
纳米压印	纳米压印	印章置于衬底上，放入模压机进行纳米压印
图案转移	残留胶厚	计算残留的胶厚
	RIE 刻蚀	RIE 刻蚀去除残留的胶
		RIE 刻蚀硅形成硅图案

一般的压印系统在压印时，是自动执行命令的。以德国 JENOPTIK Microtechnik GmbH 生产的 HEX01/T-A 型热压系统为例，该压印系统适于模



压各种微米纳米结构。它主要由压力系统、模压腔、真空装置、冷却系统及计算机控制设备构成。加热温度最大可达  $220^{\circ}\text{C}$ ，在  $220^{\circ}\text{C}$  时，温度稳定性为  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。从  $80^{\circ}\text{C}$  加热到  $180^{\circ}\text{C}$  只需 7min。模压系统内有精密的压力传感器，可精确地控制模压压力的大小，最大压力可加到 20kN。而且加压平台可以调节，以保证模压压力能均匀地加在材料上。该系统中，真空度可达 1mbar，抽到 1mbar 所需时间小于 1min。整个系统由计算机控制，以压印 PMMA 为例，典型命令流及解释如下：

Initialize Force control {true/false = 0} 初始化力控制，便于传感器读数

Close chamber { } 关闭腔体，为抽真空做好准备

Evacuate chamber { } 抽真空，抽到 1mbar

Touch Force {Force = 200N} 试加力，当达到 200N 时，说明模板和聚合物已刚好接触。

Heating {Top = 165.0deg, Bottom = 165.0deg} 进行加热， $165^{\circ}\text{C}$  比实际要达到的温度值  $160^{\circ}\text{C}$  大，这样是为了以较大的温度梯度加快加热过程。

Temperature >= {Temperature = 155.0deg, Channel = 3} 当温度达到  $155^{\circ}\text{C}$  时就以较低的温度梯度加热，防止出现温度过充，即超过最终要达到的温度  $160^{\circ}\text{C}$ 。

Heating {Top = 160.0deg, Bottom = 160.0deg} 最终要达到的温度  $160^{\circ}\text{C}$ 。

Waiting Time {Time = 30.00s} 当加热到所要求的温度后需维持一段时间，这样可使聚合物温度分布均匀。

Force-Force controlled {Force = 600N, velocity = 0.50000mm/min} 以一定的速度施加力，进行模压。

Waiting Time {Time = 60.00s} 等待时间，目的是让聚合物在压力的作用下，有足够的时间进行流动。

Cooling {Top = 60.00deg, Bottom = 60.00deg} 进行冷却，使聚合物温度降低到玻璃化温度以下便于脱模。

Temperature <= {Temperature = 66.0deg, Channel = 3} 冷却到  $66^{\circ}\text{C}$  时，缓慢冷却，防止温度下降太快而低于所设定的温度。

Force-Force controlled {Force = 100N, velocity = 0.50000mm/min} 将力以一定的速度降低。

Waiting Time {Time = 30.00s} 等待时间，使温度均匀。

Venting Chamber { } 充气。



Cooling { Top = 40.00deg, Bottom = 40.00deg } 冷却到 40℃, 防止高温烫伤, 也有利于降低应力。

Open chamber { } 打开腔体。

Unlock door { } 打开安全门, 取出样品脱模。

压印全程中各主要参数随时间的变化情况会实时记录, 各主要参数随时间的变化曲线如图 2-2 所示。

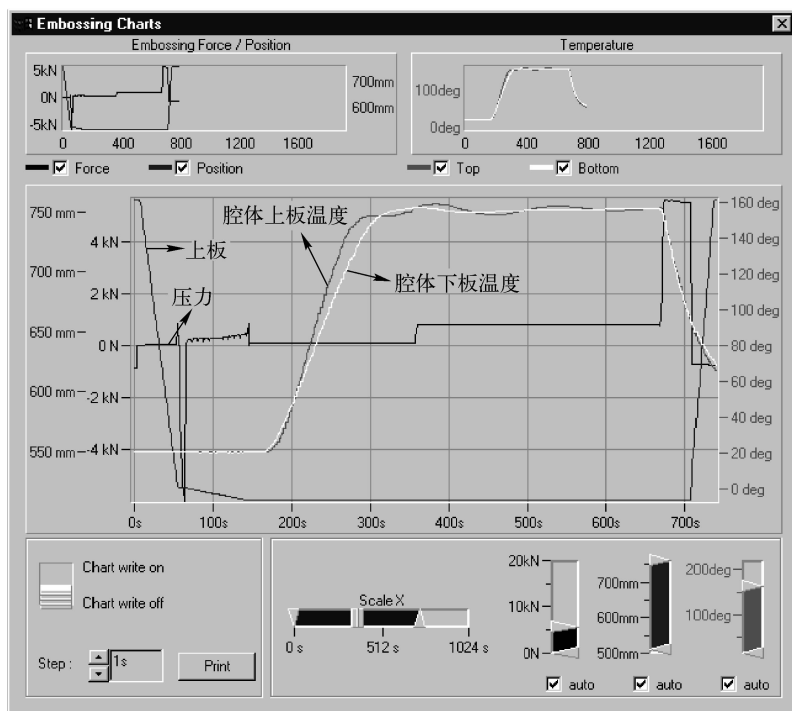


图 2-2 纳米压印参数变化曲线

具体的升温曲线和降温曲线分别如图 2-3 和图 2-4 所示, 以升温 120℃ 为例。从中可以看出热压系统可以在 2 分钟内从室温升至 120℃, 大概在 3 分钟可以从 120℃ 降温至 65℃, 随后进入缓慢的降温过程。热压印时为了提高效率可以在稍低于 65℃ 就去除压力并脱模。

热压印相对于传统的纳米加工方法, 具有方法灵活、成本低廉和生物相容的特点, 并且可以得到高分辨率和高深宽比结构。热压印的缺点是需要高温和高压, 而且即使在高温、高压下很长时间, 对于有的图案, 仍然只能导致聚合物的不完全位

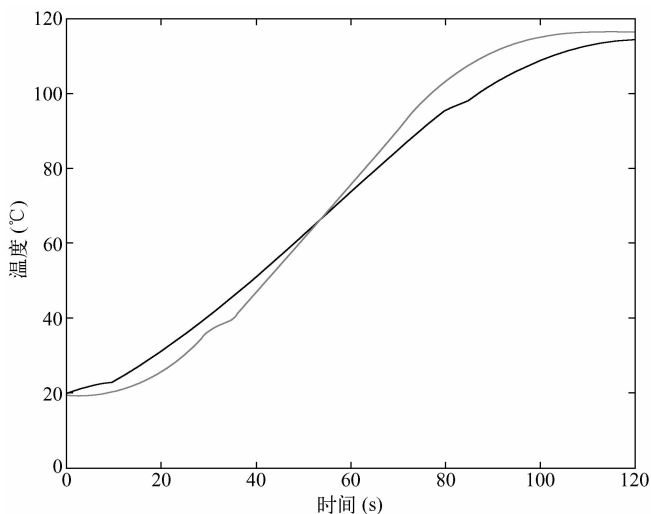


图 2-3 纳米压印过程中的升温曲线

移，即不能完全填充印章的腔体。因为热压印需要加热聚合物到其玻璃转化温度以上，而常用的聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）玻璃化温度在  $105^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ ，因此整个热压印过程需经历较长的升温 and 降温过程，既降低了工艺效率又会导致由于印章材料和聚合物材料热膨胀系数不同引起的热失配。

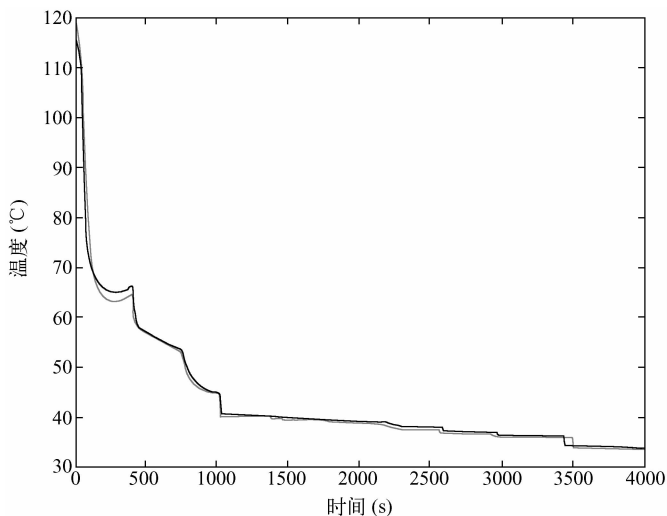


图 2-4 纳米压印中的降温曲线

### 2.1.2 紫外压印

在紫外压印工艺中，一般使用石英玻璃印章（硬模）或 PDMS 印章（软模）。该工艺的流程如下：被单体涂覆的衬底和透明印章装载到压印机中，通过真空被固定在各自的卡盘中。当衬底和印章的光学对准完成后，开始接触。透过印章的紫外曝光促使压印区域的聚合物发生聚合和固化成型。

紫外压印技术一个新的发展是提出了步进—闪光压印。步进—闪光压印发明于 Austin 的 Texas 大学，它可以达到 10nm 的分辨率。工艺如图 2-5 所示<sup>[2]</sup>。先将低黏度的单体溶液滴在要压印的衬底上，用很低的压力将模板压到圆片上，使液态分散开并填充模板中的空腔。紫外光透过模板照射单体，固化成型后，移去模板。最后刻蚀残留层和进行图案转移，得到高深宽比的结构。步进—闪光压印的步进原理如图 2-6 所示。由图可见，只要一个小的模板，通过循环重复加工，就可以在整个圆片上得到图案，这样可降低模板的制造费用。目前这一技术已经发展到根据需要滴加低黏度的紫外压印胶，这样可以方便、灵活而又环保地制备各种任意图案，该方法被称为喷射—闪光工艺（Jet and Flash (tm) Imprint Lithography, J-FIL<sup>TM</sup>）<sup>[109]</sup>。

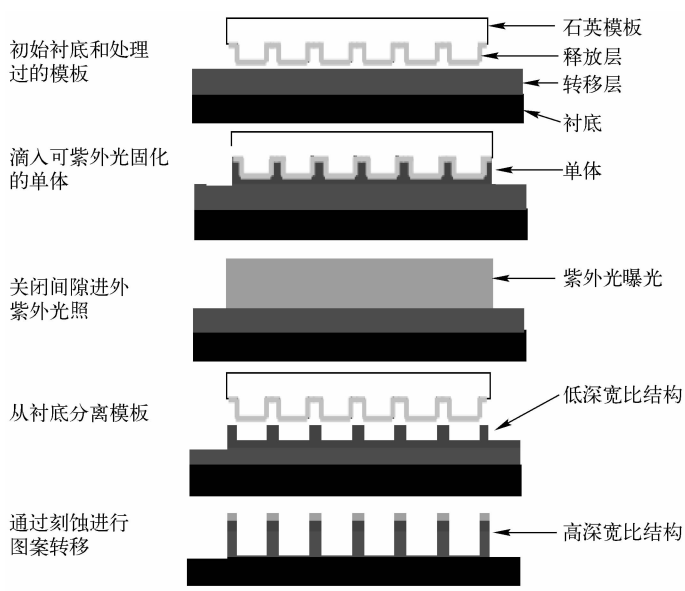


图 2-5 步进—闪光压印工艺

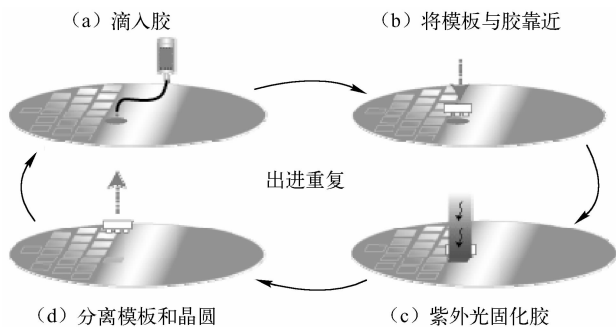


图 2-6 步进—闪光压印步进原理图

紫外压印不需要高温、高压，可以廉价地在纳米尺度得到高分辨率的图形，这项工艺可用于制备纳米器件。其中的步进—闪光压印不但使工艺和工具成本的明显下降，而且在模具寿命、产量和尺寸重现精度等方面和光学光刻有同样的优势。

## 2.1.3 微接触印刷

微接触印刷工艺<sup>[110]</sup>如图 2-7 所示。先通过电子束光刻得到模板，印章材料的化学预聚体在模板中固化，聚合成型后从模板中脱离，便得到了进行微接触印刷所要求的印章。通常得到的印章是聚二甲基硅氧烷（Poly Dimethylsiloxane, PDMS）印章。接着，PDMS 印章与墨的垫片接触或浸在墨溶液中，墨通常采用含有硫醇的试剂。然后将浸过墨的印章压到镀金衬底上，衬底可以为硅、玻璃和聚合物等多种形式。另外，在衬底上可以先镀上一薄层钛层然后再镀金，以增加与衬底的黏接力。硫醇与金发生反应，形成自组装单分子层（Self-assembled Monolayer, SAM）。印刷后有两种工艺对其处理：一种是采用湿法刻蚀，如在氰化物溶液中，氰化物的离子促使未被 SAM 层覆盖的金的溶解，而由于 SAM 能有效地阻挡氰化物的离子，被 SAM 覆盖的金被保留，从而将单分子层的图案转移到金上，还可以进一步以金为掩模，对未被金覆盖的地方进行刻蚀，再次实现图案转移；另一种是在金膜上通过自组装单层的硫醇分子来链接某些有机分子，实现自组装，可以用此方法加工生物传感器的表面。

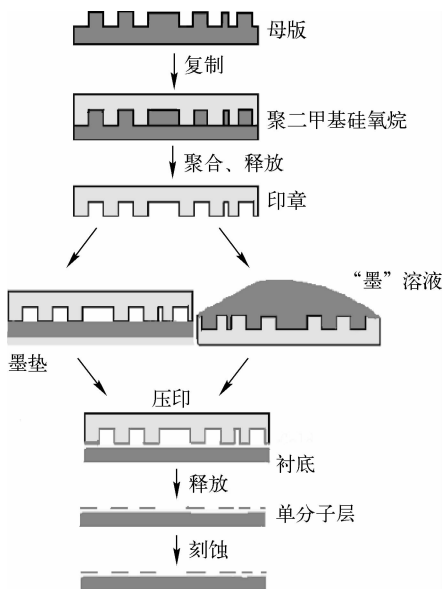


图 2-7 微接触印刷工艺

微接触印刷不但具有快速、廉价的优点，而且还不需要洁净间（Clean Room）的实验条件，甚至不需要绝对平整的表面。微接触印刷还适合多种不同的表面状况，具有操作方法灵活多变的特点。该方法的缺点是在亚微米尺度，印刷时硫醇分子的扩散将影响均匀度，并使印出的图形变宽。通过优化浸墨方式和浸墨时间，尤其是控制好印章上墨的量及分布，可以使扩散效应下降。

2.1.4 常用纳米压印方法的比较

热压印相对于传统的纳米加工方法，具有方法灵活、成本低廉和生物相容的特点，并且可以得到高分辨率和高深宽比结构。常规热压印的缺点是需要高温、高压，且即使在高温、高压下很长时间，对于某些高深宽比的沟槽结构，聚合物还是很难完全填充其中。

将热压印技术与紫外压印和微接触印刷比较，发现三种压印方法各有优点和缺点，具体见表 2-2。

表 2-2 三种纳米压印技术方法的比较

工艺	热压印	紫外压印	微接触印刷
温度	高温	室温	室温
压力	2~40kN	1~100N	1~40N
最小尺寸	5nm	10nm	60nm
深宽比	1~6	1~4	无
多次压印	好	好	差
多层压印	可以	可以	较难
套刻精度	较好	好	差
研究动态	低温低压	J-FIL	一次性压印

## 2.2 软刻蚀技术

在廉价转移图形的技术中，除了纳米压印技术外，另一种成功的微纳图案复制技术便是软刻蚀技术（Soft Lithography）<sup>[111,112]</sup>。实际上，纳米压印技术和软刻蚀技术相互关联、交叉，有的技术既属于软刻蚀技术，也可称为纳米压印技术，如微接触印刷工艺。软刻蚀实际上是一类技术的总称，它包括微接触印刷（Microcontact Printing,  $\mu$ CP）<sup>[113]</sup>，复制模塑（Replica Molding, REM）<sup>[114]</sup>，微转移模塑（Micro Transfer Molding,  $\mu$ TM）<sup>[115]</sup>，毛细微模塑（Micromolding in Capillaries, MIMIC）<sup>[116]</sup>和溶剂辅助微模塑（Solvent-Assisted Micromolding, SAMIM）<sup>[117]</sup>。因为这些技术都是使用软的弹性印章来转移图案，故统称为软刻蚀。

软刻蚀中用来转移图案的弹性印章通常用聚二甲基硅氧烷（PDMS），聚二甲基硅氧烷也称为硅橡胶，也有的印章采用其他材料，如交联酚醛树脂（Cross-linked Novolac<sup>TM</sup> resins）<sup>[113]</sup>。聚二甲基硅氧烷之所以被广泛使用是因为它具有优良的光学透明度、独特的机械性能和良好的生物相容性<sup>[118,119]</sup>，并且无毒性。制备 PDMS 印章的常用方法是 将 PDMS 预聚体和对应固化剂的混合物按一定比例混合并搅拌均匀，放入真空箱抽出其中的气泡，然后将混合物浇铸到模板上，经过加热固化后，将 PDMS 剥离模板，模板上的图案便复制到了 PDMS 上，即完成了 PDMS 印章的制备过程。软刻蚀的步骤，因各种工艺而各不相同。微接触印刷前文已经叙述过，复制模塑是将预聚体浇铸到 PDMS 模板





中,经紫外光或加热的方式固化后剥离 PDMS,便得到了该聚合物的图案结构,如图2-8(a)所示,这些图案结构与 PDMS 上的结构相反,而正好与原来模板上的图案结构保持一致。微转移模塑首次将预聚体浇筑到 PDMS 模板上,然后磨平表面以去除多余的预聚体,接着将 PDMS 模板及其上的预聚体反置放到支撑板上,固化后,移去 PDMS 模板,便在支撑板上得到了最终的聚合物结构,如图2-8(b)所示。毛细微模塑则首先将 PDMS 模板置于支撑板上,然后将预聚体液滴填充到 PDMS 图案的一端,在毛细力的作用下,这些预聚体会自动填充到 PDMS 图案的凹处,最后固化,移去 PDMS 模板,同样得到了在支撑板上的聚合物结构,如图2-8(c)所示。溶剂辅助微模塑是先将 PDMS 模板有图案的结构在特定的液体中浸湿,这种特定液体可以溶解后面用到的聚合物,然后将其放置到预先覆盖有聚合物薄膜的支撑板上,接着蒸发溶剂,最后移去 PDMS 模板,便在支撑板上得到了聚合物的结构图案,如图2-8(d)所示。溶剂辅助微模塑技术的原理与热压印技术相近,只不过溶剂辅助微模塑是使用溶剂来软化聚合物材料,而热压印技术是使用加热的方式使聚合物软化;溶剂复制微模塑使用的印章是 PDMS 软模,而热压印技术使用的是硬模。

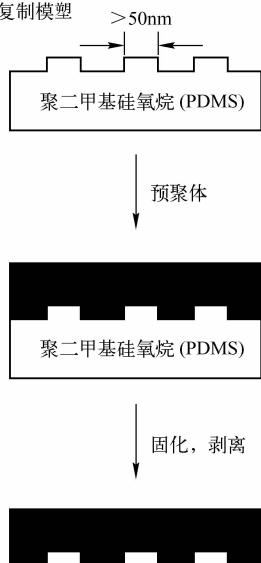
软刻蚀技术的最大特点就是无需在洁净间进行,成本低廉,这使得生物学家、材料学家、物理学家和化学学家可以应用该项技术在一般的实验室中进行研究。软刻蚀技术不但工艺简单,还有其他许多优点,如可以用来图案化不是很平整的表面,可以产生特定化学功能基团的结构,还可以制备各种三维结构。

因为聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有良好的光透明度,工艺简单,具备独特的力学性能,无毒性,和生物兼容性等众多优点<sup>[118,119]</sup>,几乎所有的软刻蚀技术都使用 PDMS 印章来转移微纳米图案。PDMS 印章已被用于制备微流体器件<sup>[118~124]</sup>,生物化学阵列、化学反应腔、微泵、微阀及 DNA 的电泳分离。PDMS 印章还被用于加工气体传感器<sup>[125]</sup>、碳纳米管<sup>[126]</sup>、晶体管<sup>[127]</sup>和光电元件<sup>[128]</sup>等。另外,PDMS 印章在紫外纳米压印中也有应用<sup>[129]</sup>。

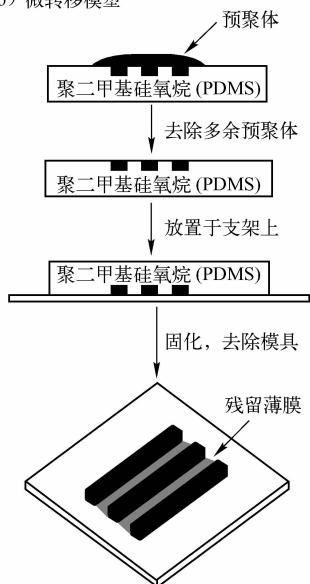
软刻蚀要想得到广泛应用必须解决 PDMS 印章大规模复制的问题,而目前 PDMS 印章的复制主要是在模板上复制而制成,需要长时间占用模板,本书将介绍新的批量加工 PDMS 印章的方法,以提高工作效率。



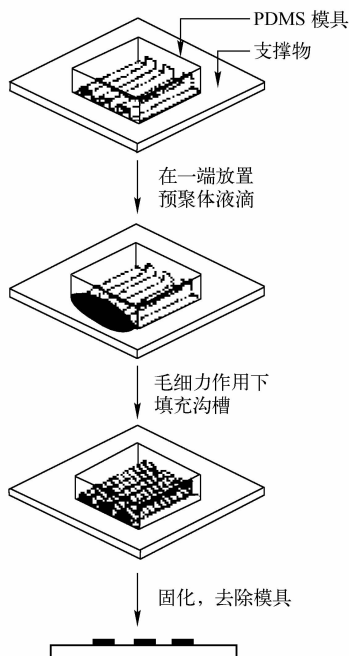
(a) 复制模型



(b) 微转移模型



(c) 毛细微模型



(d) 溶剂辅助微模型

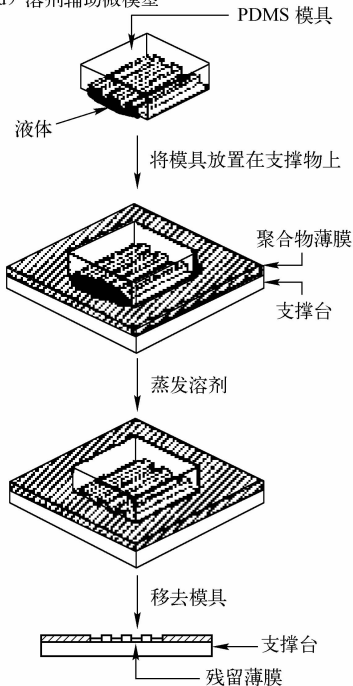


图 2-8 软刻蚀工艺流程



## 2.3 纳米压印印章

在纳米压印中,印章有时也被称为模具。印章的制备非常重要,因为印章上的图形质量决定了纳米压印能够达到的转移到聚合物上的图形质量,印章上的分辨率决定了聚合物上图案的分辨率。纳米压印印章所起的作用相当于光学光刻中的掩模板。NIL 和 S-FIL 一般都使用硬印章来复制图案,如常用的印章材料有 Si、SiO<sub>2</sub>、SiC、金刚石等;这与  $\mu$ CP 使用软印章(如常用的 PDMS)不同。NIL 和 S-FIL 所使用的硬印章能在聚合物材料上形成 10nm 分辨率的图案,这一点  $\mu$ CP 的软印章很难达到,硬印章也可以使用金属材料<sup>[130]</sup>。

一般来说,对纳米压印印章的基本要求有:(1)高耐磨性,保持印章形状的精度不变;(2)高硬度,防止压印过程中的变形;(3)低的化学活性,不与压印材料发生反应。

选择印章材料时需要考虑的因素很多,比较重要的因素有硬度、与传统加工工艺的兼容性和热膨胀系数等<sup>[130]</sup>。Li 分析了几种适合做纳米压印印章材料的相对硬度,包括硅、二氧化硅、碳化硅、氮化硅和蓝宝石<sup>[131]</sup>。Taniguchi 等<sup>[132,133]</sup>研究了金刚石作为压印印章效果。Pang 等<sup>[134]</sup>验证了用 SiC 印章压印 Al。许多研究小组证实 Si 和 SiO<sub>2</sub> 具有足够的硬度和耐用性,适合于纳米压印技术应用。在热压印过程中,热膨胀系数尤为重要,印章和衬底热膨胀系数的不匹配会导致图案的扭曲或在冷却过程中引起应力积累,这将影响图案复制的精度。从这个角度来说,纳米压印时采用硅印章和硅衬底是个不错的选择。

印章的制备可以采用多种方式实现,常用的有电子束结合反应离子刻蚀、紫外光刻、ICP 刻蚀等。在压印过程中,一个非常重要的问题是避免印章和下面的聚合物物粘连在一起使脱模困难。

## 2.4 压印聚合物

纳米压印中所使用的光刻胶不同于常规的光学光刻胶,它有特定的要求。除要求易处理性和与衬底结合良好外,还要求有好的热稳定性、黏度低、易于流动和优良的抗干法刻蚀等性能。对压印聚合物的具体要求有:

① 有低的黏度。当初始聚合物单体溶液的浓度低于 4cps 时,只需要很小的



压印力。

② 压印易变形。

③ 有较低的热膨胀系数，使得聚合物固化降温前后的体积和形状不发生大的变化，以保证压印的精度。

④ 有低的玻璃转化温度。因为热纳米压印过程中，需要将聚合物加热到它的玻璃转化温度 ( $T_g$ ) 以上，依据聚合物、印章表面结构和其他压印参数选择的不同，往往高于聚合物  $T_g$   $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 。低  $T_g$  的聚合物可以采用较低的压印温度，从而减少压印过程中升温 and 降温的时间，提高工艺效率，并且可以减少热膨胀系数不同带来的影响。

⑤ 有低的热压力收缩系数，使得聚合物材料在施加温度和压力的情况下没有大的变化，以确保纳米压印的精度。

⑥ 压印图案的稳定性。即要求压印好的图案在印章一衬底分离阶段，后续图案转移阶段和长时间放置后，压印的图案能保持最初压印后的形状。

⑦ 良好的抗干法刻蚀性能。良好的抗干法刻蚀对于压印后的图案转移有着至关重要的作用。较好的聚合物对衬底材料的干法刻蚀选择比，能够在衬底上获得较高的深宽比。

热压印中用到聚合物的力学性能随着聚合物的分子量和分子量分布的不同而不同，导致压印这些聚合物时所采用的压印参数也不一样。这些力学性能如剪切模量和降解时间可以通过黏弹性测量设备测得（如 Rheology Co.，MR-500）<sup>[135]</sup>。

目前研究者使用较多的是把商用热塑性材料作为纳米压印聚合物，如聚甲基丙烯酸甲酯（Poly Methyl Methacrylate, PMMA）和聚苯乙烯（Poly Styrene, PS）。这些聚合物是传统热压印材料，却并不是定制的纳米压印材料。其中一个问题是传统聚合物材料在脱模时不能提供良好的抗黏性能。因此，人们正在抓紧开发适合于纳米压印专用的新材料和聚合物配方。块状共聚物可以在一定程度上提供所需的抗黏性能。纳米压印专用的压印胶如美国 Nanonex 公司的 NXR-1020<sup>[136]</sup>，和德国 MicroResist Technology 公司的 mr-UVCur06<sup>[137]</sup>，其经压印后残留层的厚度可优化至只有几个纳米<sup>[138]</sup>。除此之外，常用的商业化纳米压印压印胶还有 MicroResist Technology 提供的 mr-I 8000、mr-I 9000 和 mr-L 6000 系列，Nanonex 提供的 NXR-1000 系列等。本书介绍的实验除了常规的压印材料外，还使用了可在常温下压印的 Hybrane 胶，及可在较低温度下压印的 SU-8。

纳米压印不仅可以在聚合物上形成图案，还可以在金属<sup>[133,139]</sup>、半导体<sup>[140]</sup>和陶瓷<sup>[141,142]</sup>材料上实现图案转移。其中一个好处是可以用模板复制出较硬的模



板来继续压印其他较软的材料以延长模板的寿命。

为了防止光刻胶和印章粘连，压印胶的改性是必须的。要求压印胶与衬底粘接较好，而与模具粘接较差，可用氟基添加剂：（1，1，2，2 H 过氟辛基）- 三乙氧基硅烷改性。其原理是氟-碳键形成低表面自由能而使其稳定。

除了旋涂单层压印胶在衬底外，还可以使用多层工艺，即在衬底预先旋涂其他聚合物如聚甲基戊二酰亚胺 PMGI，它有与衬底的结合性能良好的优点且有平整化衬底的作用，适合于剥离工艺。

## 第 3 章 纳米印章制备新方法

由于纳米压印是按 1:1 的比例完全复制纳米印章上的图案，因此印章的加工十分关键，它直接决定了纳米压印工艺的效率、缺陷、分辨率等关键性因素。本章着重介绍纳米压印印章制备的一些新工艺方案，包括采用聚焦离子束（Focused Ion Beam, FIB）刻蚀法制备印章、全息曝光结合感应耦合等离子体（Inductively Coupled Plasma, ICP）刻蚀的方法制备印章、纳米球光刻法加工印章、纳米压印方法制备纳米压印印章，以及纳米压印和光学光刻结合制备三维印章。此外本章还论述了两种软刻蚀工艺中常用的 PDMS 印章的快速加工方法——旋涂法和热压法，并讨论了其产生的缺陷。

### 3.1 FIB 制备纳米印章的新途径

#### 3.1.1 聚焦离子束系统的工作原理和构成

聚焦离子束系统大体上可以分为三个主要部分：离子源、离子束聚焦/扫描系统（包括离子分离部分）和样品台。离子源位于整个系统的顶端，离子经过高压抽取、加速并通过位于离子柱腔体内的静电透镜、四极偏转透镜及八极偏转透镜，形成很小的离子束斑，轰击位于样品台上的样品<sup>[143]</sup>。图 3-1 显示了 FIB 基本工作原理，在离子柱顶端的液态离子源上加强电场来抽取出带正电荷的离子，通过同样位于柱中的静电透镜、一套可控的四极偏转装置和八极偏转等装置，将离子束聚焦，并在样品上扫描，离子束轰击样品，产生的二次电子和二次离子被收集并成像。在 FIB 中大多采用液态金属离子源，比较常用的液态金属离子源有镓离子（ $\text{Ga}^{2+}$ ）。因为镓离子在常温下为液态，而其他离子需要加热才能液化，能提供高亮度和高角分布强度，且镓离子的寿命较长。聚焦离子束系统的离



子束聚焦/扫描部分由双电磁透镜系统和一系列偏转电极构成。FIB 系统的分辨率主要由离子束到达样品表面的束斑大小决定，而束斑大小主要取决于金属离子源在针尖上的大小，由于透镜系统不共轴而引起的球差和由于各个离子能量的差别而引起的色差等。同时，离子束的束流大小也会对束斑大小产生影响，束流越大，最小能达到的束斑就越大，一般通过小的束流来获取高的分辨率。

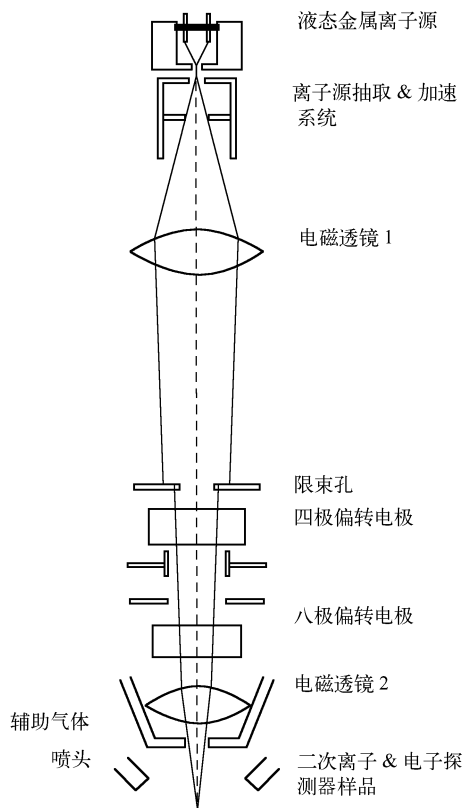


图 3-1 聚焦离子束机的工作原理

### 3.1.2 聚焦离子束系统的应用

高能离子束与样品相互作用构成了 FIB 技术功能和应用的基础。利用高



能离子束与固体样品相互作用的机理和产生的效应，FIB 技术的基本功能<sup>[143]</sup>可分为：

(1) 微区溅射和增强刻蚀。利用离子束对样品的溅射效应，FIB 可以精确地对样品特定的区域进行刻蚀。刻蚀的深度由 FIB 的加速电压、束流大小和刻蚀时间等决定，且刻蚀的整个过程中都不需要掩模和光刻，这使得 FIB 刻蚀用于纳米压印印章制备具有一定的优势。但是 FIB 刻蚀也有缺点，即如果被溅射的物质是不挥发的，容易产生再淀积现象，从而降低刻蚀效率。这个现象反映到纳米压印印章的制备中，就会在印章中出现开口大的 U 型槽的结构。利用气体注入系统将反应气体喷到样品表面的刻蚀区域，促使气体与刻蚀区样品进行化学反应，反应产物被真空泵抽走的增强刻蚀方法可以部分地解决这个问题。

(2) 薄膜淀积。淀积过程就是高能离子束使吸附在样品表面的单层反应气体分子分解成易挥发和不易挥发两部分，分解后的固体成分（如 Pt 或  $\text{SiO}_2$ ）被淀积下来，而那些可挥发的有机成分则被真空系统抽走，这种功能主要用来淀积导电膜和绝缘膜。

(3) 高分辨率扫描离子显微成像(SIM)。高能离子束扫描并轰击样品表面会使表面散射出二次离子和二次电子，如配置相应的探测器将不同微区和不同材质发出的带电粒子收集、计数、放大处理，可以形成样品的高清和高分辨率的图像。根据机制的不同，先进的 FIB 系统可以分别给出扫描离子显微像和电子显微像。电子显微像由于是用电子扫描的，可减轻对样品表面的损伤，这适合样品不能破坏的情况。

(4) 半导体器件离子注入。采用不同的离子源，可以向半导体器件某一区域实施无掩模离子注入，从而改善器件的性能。

基于聚焦离子束以上的基本功能，FIB 可广泛应用于各种领域，尤其是微电子和光电子领域，在亚微米和深亚微米集成电路器件的设计和制造等方面有着广泛的应用，如用于微电子器件的剖面分析，透射电子显微镜（TEM）样品制备，微电子器件互连线加工，金属薄膜多晶结构观察，掩模板修补，缺陷定位，扫描离子显微镜，无掩模辅助淀积和失效分析等<sup>[143~146]</sup>。FIB 在当今的微电子产业中广泛用于图案化，其最小加工尺寸可达几十纳米，主要用于修饰集成电路和掩模板。FIB 设备从概念上讲类似于扫描电子显微镜，只不过不是电子束而是高度聚焦的离子束扫描样品的表面。FIB 的一个独特优点是在微纳加工的同时进行成像。FIB 除了刻蚀用途外，也可以用于沉积金属和绝缘体，其最小特征尺寸可





达  $40\text{nm}^{[147]}$ 。

FIB 加工的缺点是：在聚集离子束刻蚀样品时，样品会受到一定程度的损伤。尽管通过高温热退火可以去除大部分结构缺陷，但注入的镓是不可避免的，在某些情况下可能会对最终的电性能产生不利影响。尽管如此，FIB 仍不失为一种灵活多用途的纳米加工方法。

### 3.1.3 用聚焦离子束技术进行纳米压印印章的制备

常规的制备纳米压印印章的方法是使用电子束刻写旋涂在硅片上的光刻胶，形成光刻胶的图案，然后再用反应离子刻蚀将光刻胶的图案转移到硅片上。虽然电子束可形成较高分辨率的图案，但电子束能量小，所以刻蚀过程较长。而采用聚焦离子束的方法可以直接在硅片上刻蚀出所需的印章，并不需要光刻胶图案作为中间转移的图案，而且不需要反应离子刻蚀过程。由于离子束的能量比电子束的强，因此刻蚀的速率较高。所以，采用聚焦离子束刻蚀纳米压印印章具有工艺简单和效率高的优点。而且采用 FIB 设备在刻蚀印章时，可以同时看到刻蚀出的图案，具有直观方便的优点。图 3-2 即是在 FIB 刻蚀的同时，观察到的照片。

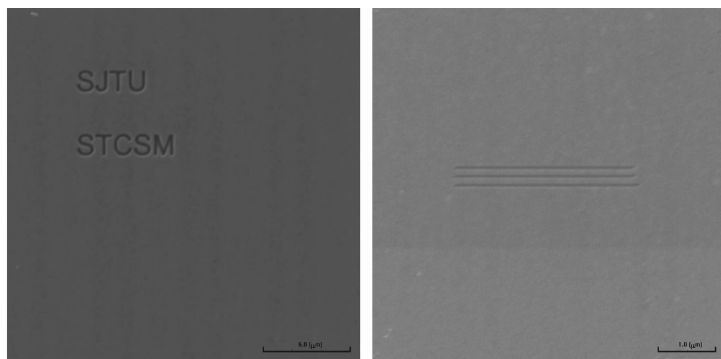
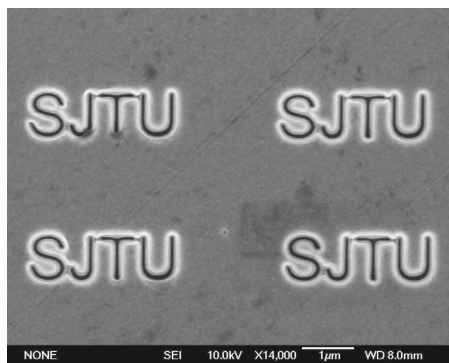
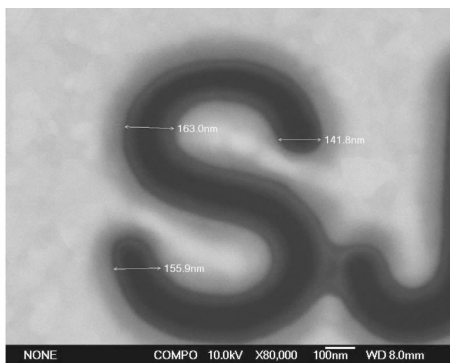


图 3-2 在 FIB 刻蚀硅印章时用 FIB 拍摄的照片

采用场发射电镜对图 3-2 的印章进行表征，结果如图 3-3 所示。图 3-3 (a) 给出了平面形貌，图 3-3 (b) 给出了对字母线宽的测量值，线宽保持在  $150\text{nm}$  左右。



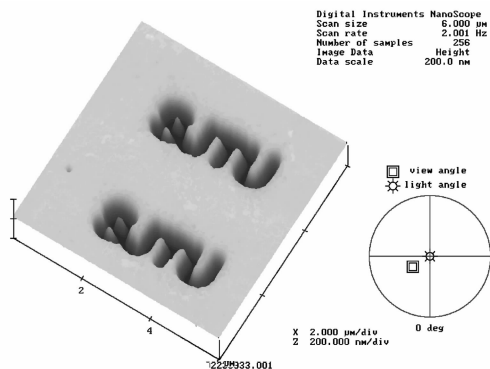
(a) 字母阵列



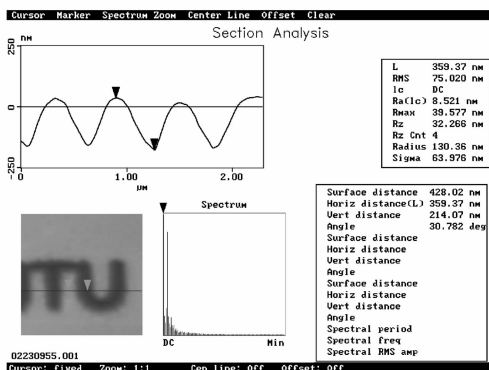
(b) 特征尺寸的线宽

图 3-3 用 FIB 刻蚀的印章图案（场发射电镜观察）

为了表征上述印章的三维结构图和深度值，需要用原子力显微镜（Atomic Force Microscopy, AFM）对印章进行探针扫描。图 3-4(a) 为该印章的三维形貌图，图 3-4(b) 给出了印章中字母刻蚀深度的测量值，为 214.07nm，但值得注意的是，由于 FIB 刻蚀的图案结构极为细小，而 AFM 探针在扫描时是以一定角度在样品表面进行的，因此探针往往不能探测到样品刻槽的底部，所以 AFM 对深度的测量只能作为参考。



(a) 三维结构图



(b) 深度测量

图 3-4 在原子力显微镜下观察得到 FIB 印章中的字母

为了进一步验证聚焦离子束可用于加工纳米压印印章，作者进行了多次实验，包括在不同衬底上加工和刻蚀不同的图案。图 3-5 是用 FIB 在硅衬底上刻蚀不同图案的照片，其中图(a)为点阵列，图(b)为线条阵列。无论点或线的排列都是十分均匀整齐的。图 3-6(a)给出了用 FIB 刻蚀金表面得到的金印章在原子力显微镜下扫描的三维形貌，其中金通过溅射的方法附在硅的表面上，厚度约为 300nm。图 3-6(b)对这个印章的测量表征，线宽为 97.66nm。图 3-7 是在硅表面用 FIB 刻蚀后得到的印章的照片，其中图(a)为 FIB 设备中用扫描电子成像拍摄的照片，图(b)是 AFM 下的三维结构图，图(c)是对线宽和深度的测量，其线宽为 83.16nm，深度为 7.87nm。

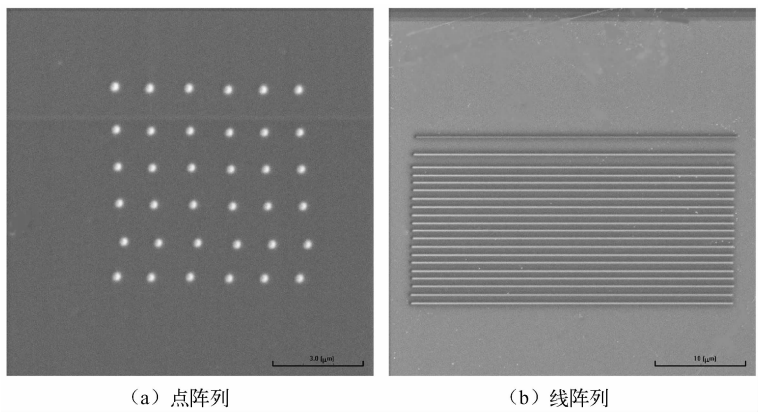


图 3-5 在 FIB 刻蚀硅印章时用 FIB 拍摄的照片

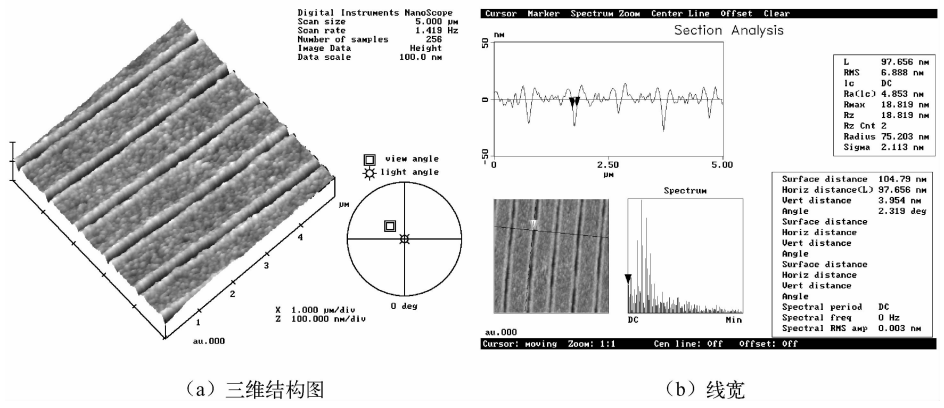
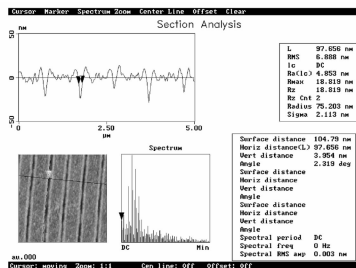
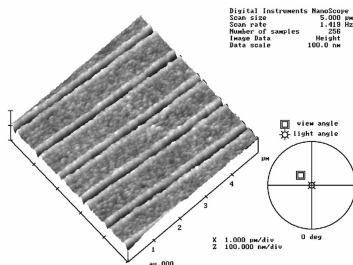
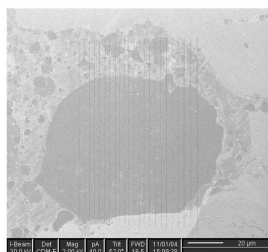


图 3-6 金表面用 FIB 刻蚀后得到的印章在原子力显微镜下的照片



(a) FIB 设备中用扫描电子成像拍摄的照片

(b) 原子力显微镜下的三维纳米线条

(c) 线宽和深度的测量

图 3-7 硅表面用 FIB 刻蚀后得到的印章的照片

从这些用聚焦离子束刻蚀的印章可以看出，无论是硅基底还是金衬底，无论是线条阵列、点阵列或字母图案，都可以得到比较均匀致密的纳米图案，为实施基于 FIB 的纳米压印提供了良好的基础，印章上的图形质量和尺寸直接决定了压印出来的复制图案的质量和结构。

FIB 刻蚀纳米压印印章有许多优点，如灵活性和高表面质量，这对于制备印章来说是至关重要的<sup>[148,149]</sup>。但 FIB 刻蚀的一个致命缺点是刻蚀时去除速率慢。为了解决这个问题，人们提出了多束离子束的思想，来提高产率，如提出投影无掩模纳米图案化（Projection MaskLess nano-Patterning, PMLP）<sup>[150]</sup>，它的原型是由 4 万 8 千个并行工作的离子束组成，这可以极大地提高刻蚀去除效率。

## 3.2 全息曝光制备微纳米印章

对于传统的电子束加工纳米压印印章而言，全息曝光加工纳米压印印章的效率明显提高，因为它不像电子束那样逐行扫描刻蚀，而是只需曝光一次就可以在大面积上形成图案，具有工艺简单和效率高的优点。

全息曝光装置的示意图如图 3-8 所示。He-Cd 激光器发出波长为  $0.4416\mu\text{m}$  的光波通过分光镜分成两束光波，每束光通过反射镜的反射，由针孔滤波器滤波后，经过准直透镜转变成平面波。两束平面波以  $2\theta$  夹角在基片上形成干涉场。采用涂覆有光刻胶的玻璃片作为记录基片，光刻胶折射率为 1.68。

根据相干原理，两束偏振态相同的单色平面波等强度干涉时，干涉场内光强

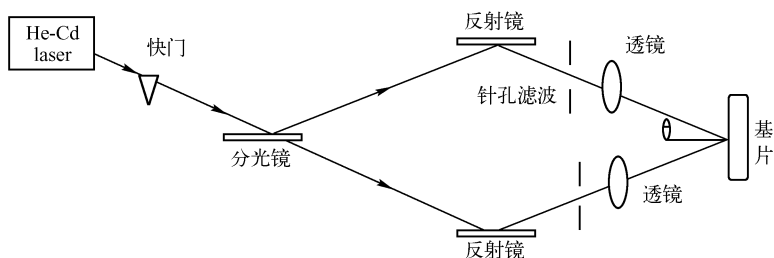


图 3-8 全息曝光装置的示意图

按余弦形式分布，形成一系列等间距明暗相间的直线条纹。当这些条纹记录在感光片上时，若感光物质是光刻胶（光致抗蚀剂），则被曝光部分的光刻胶中一些高分子聚合物就开始分解，且分解的速度与干涉场中的光强分布有关。用显影剂将曝光区域内的分解物去除，就会在光刻胶上产生微结构。微结构刻槽深度与曝光时间，显影时间成比例，且该比例是非线性的。

利用这种方法可以制备石英光栅，石英光栅的制作流程如图 3-9 所示<sup>[151~153]</sup>，其主要工艺流程包括以下的几个步骤：① 在干燥、清洁的熔融石英基片上沉积一层金属铬膜；② 在铬膜上旋涂一层正性光刻胶（Shipley, S1818, USA）；③ 用全息曝光光刻法将图案从掩模转移到光刻胶上；④ 显影，然后用去铬液将光刻图案从光刻胶转移到铬膜上；⑤ 用化学试剂将多余的光刻胶去除，然后将样品放入感应耦合等离子体刻蚀（ICP）的真空室中进行一定时间的等离子体刻蚀；⑥ 刻蚀完成后再用去铬液将铬膜去除，就得到了一定深度的熔融石英光栅。

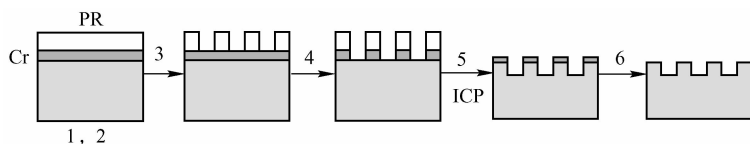


图 3-9 熔融石英光栅的制作流程

所使用的 ICP 高密度等离子体刻蚀系统有两个频率为 13.56MHz 的射频功率源 RF1 和 RF2，它们经过射频匹配电路后分别产生高密度的等离子体和自偏置电场。真空反应室中的等离子体主要是其中一个射频功率源 RF1 通过介电窗口感应耦合而得到的。自偏置电场是由另外一个独立的射频功率源 RF2 提供的，这样离子撞击基片的能量就能够独立地加以控制。等离子体反应室由一个涡轮分子泵抽



真空。在刻蚀的过程中，放样品的平台一直用流动水冷却以使样品的温度保持在与室温接近，这样就能够避免高温造成的样品损伤，并能加快刻蚀反应的速度。实验中所用的刻蚀气体是三氟甲烷（ $\text{CHF}_3$ ）、氩气（ $\text{Ar}$ ）和氧气（ $\text{O}_2$ ）的混合物。其中  $\text{CHF}_3$  是主要的刻蚀工作气体，氧气可用来分解聚合物，减小聚合物沉积速率，氩气可以加快石英的物理刻蚀过程，同时它还用作缓冲气体以保持等离子体放电稳定性。

ICP 刻蚀反应包括了放电物理和表面化学等非常复杂的混合反应过程。文献<sup>[151~153]</sup>使用的  $\text{CHF}_3/\text{Ar}/\text{O}_2$  等离子系统中包含了各种各样的离子和具有化学活性的原子和原子团。这些离子和原子团与石英之间发生了以化学反应为主，物理反应为辅的一系列反应过程，从而达到对石英刻蚀的目的。总的来说，真空室中的反应包括：离子的直接溅射刻蚀，化学刻蚀，离子辅助化学刻蚀，离子直接沉积和离子辅助沉积。前三个反应是必要的刻蚀过程，而后两个沉积反应阻碍了刻蚀的进行，需要抑制才能够得到理想的刻蚀结果。可以看出在利用碳氟化合物等离子体进行刻蚀的过程中，对基片的刻蚀和基片表面的聚合物沉积是同时发生的，抑制聚合物沉积是保证良好刻蚀结果的前提条件。

图 3-10 所示的是一个周期为  $10\mu\text{m}$  的石英光栅的截面 SEM 图像，光栅的刻蚀深度为  $4\mu\text{m}$  左右。图 3-11 所示的是一个周期为  $6\mu\text{m}$  的石英光栅的 SEM 图像，光栅的刻蚀深度约为  $3.5\mu\text{m}$ 。两个光栅的表面没有聚合物沉积，刻蚀深度在熔融石英光栅领域都达到了很高的水平。从两个光栅的图片中可以直观地看到光栅的侧壁都非常陡直，光栅的表面非常平整，是高质量的深刻蚀光栅<sup>[151~153]</sup>。

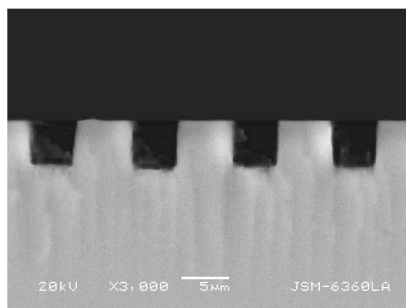


图 3-10 深度  $4\mu\text{m}$ 、周期  $10\mu\text{m}$  的石英光栅的截面扫描电子显微镜（SEM）图像

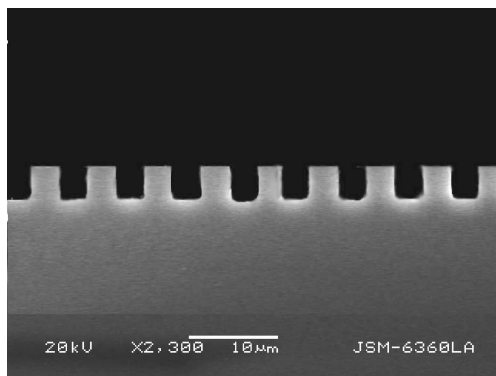


图 3-11 深度  $3.5\mu\text{m}$ 、周期  $6\mu\text{m}$  的石英光栅的 SEM 图像

### 3.3 纳米球光刻法加工印章

纳米尺度的材料近年来受到广泛的关注，因为它们可以应用在高密度数据存储，光子晶体，生物传感器和光电子器件等众多领域<sup>[154~156]</sup>。纳米压印由于其具有技术简单、成本低廉和批量加工等特点，是一种用于加工纳米材料的理想方法。纳米压印印章通常使用电子束的方法加工，但其速率低、难以批量化加工从而限制了纳米压印技术的应用。采用自组装结构能够方便快速地加工周期性图案的模具。纳米球光刻（NanoSphere Lithography, NSL）采用自组装工艺，已经广泛应用于二维周期性阵列的加工<sup>[157~160]</sup>。S. J. Suh 等<sup>[161]</sup>采用纳米球光刻和紫外纳米压印方法成功地在硅晶圆上加工出周期性纳米结构阵列。综合这两种方法，他们还加工出了基于丙烯酸酯的聚合物模具。该研究小组采用的是聚苯乙烯纳米球，为了改进硅片清水性表面，用食人鱼洗液（Piranha solution）对其进行清洗，食人鱼洗液是一种非常强的洗液配方：在冷却的情况下，按体积比将一份 30% 过氧化氢缓缓倒入三份 98% 浓硫酸中，待溶液冷却至室温，即可使用。食人鱼洗液主要去除衬底上的有机残留物，随后将其浸入  $\text{NH}_4\text{OH}$ ， $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  按 1:5:1 的混合液中 24 小时，然后周期性纳米球单层阵列被涂覆在衬底上。纳米球的大小由 RF 功率 100 ~ 500W 的条件下  $\text{O}_2$  等离子灰化过程控制。纳米球的尺寸调整好后，采用  $\text{SF}_6$  和  $\text{O}_2$  ICP-RIE 的方法加工硅模具，刻蚀时以纳米球作为掩模。对于加工聚合物模具，需要溅射铬，然后在纳米球尺寸调整后进行剥离工艺，然后以铬为掩模对硅进行 ICP-RIE，随后用湿法刻蚀去除铬。1H, 1H, 2H, 2H-过氟辛基三氯硅烷（Perfluorooctyl-Trichlorosilane）



单分子层用作抗黏层。用氟化的丙烯酸酯基聚合物从硅印章上复制聚合物模具图案，工艺流程如图 3-12 所示。图 3-13 给出了纳米球和纳米球光刻方法加工的硅印章的电镜照片。图 3-14 则显示了采用纳米球光刻方法加工的聚合物模具电镜照片。

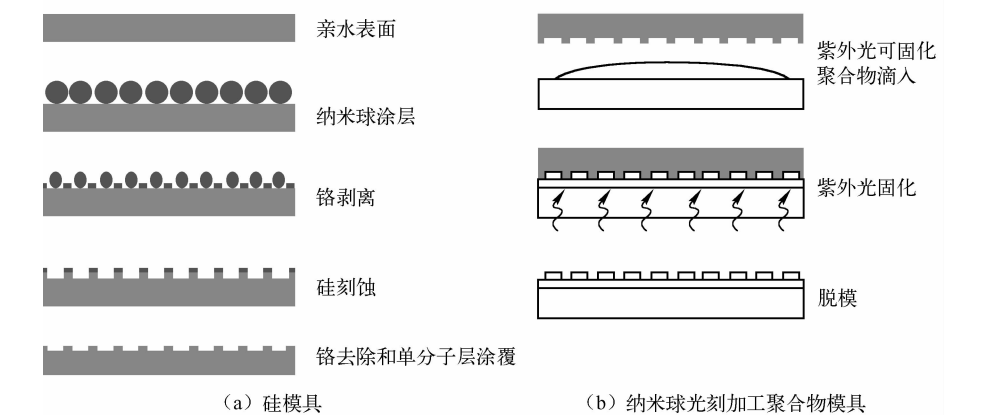


图 3-12 纳米球光刻法的工艺流程图

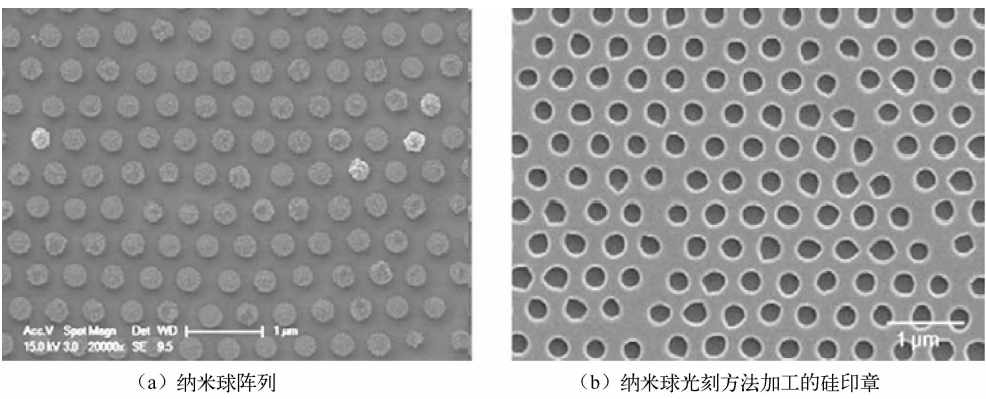


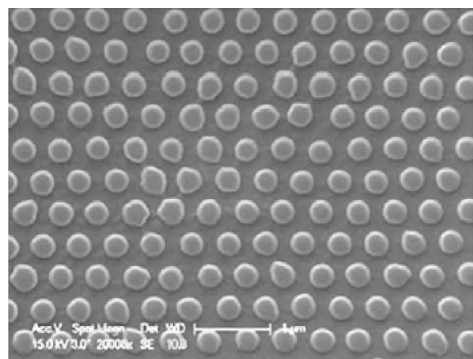
图 3-13 电镜照片

采用“纳米球光刻”法可以廉价、高效地加工印章，能够在大面积衬底上制备有序的周期性纳米柱结构，可压印出的特征尺寸小于 50nm。这种方法将单分散的聚苯乙烯珠子旋涂到固体衬底上形成大面积的两微胶体球阵列<sup>[162,163]</sup>。首先衬底被旋涂含有纳米尺度聚合物的化学溶液，当干燥后，形成六角密集单分子

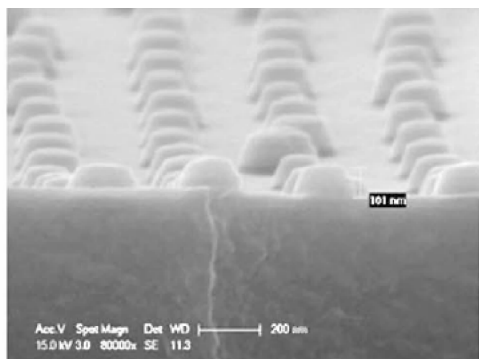




层或双层球形结构。然后一层材料被沉积到其中的空隙区域，形成纳米点阵列（如钴）<sup>[164~166]</sup>，这将最终接合形成纳米孔模板<sup>[167,168]</sup>。



(a) 平面图



(b) 倾斜图

图 3-14 采用纳米球光刻方法加工的聚合物模具电镜照片

### 3.4 纳米压印方法制备纳米压印印章

文献[136]提出一种基于热压印和软紫外纳米压印技术的方法制备倒置图案的工艺，用来反转电子束加工的模板。这项研究的目的是由于电子束加工模板需要较长时间，用纳米压印技术复制模板或者反转模板可以减少加工的时间。热压印方法加工纳米压印印章的工艺如图 3-15 所示：首先一薄层金沉积到硅衬底上，然后旋涂 NXR1020 胶。接着用加工好的模板压印胶，用氧等离子体去除胶残留层，用氩离子束刻蚀刻蚀金，用丙酮去除胶层。最后，用标准硅 RIE 工艺加工出硅图案，并去除金掩模。

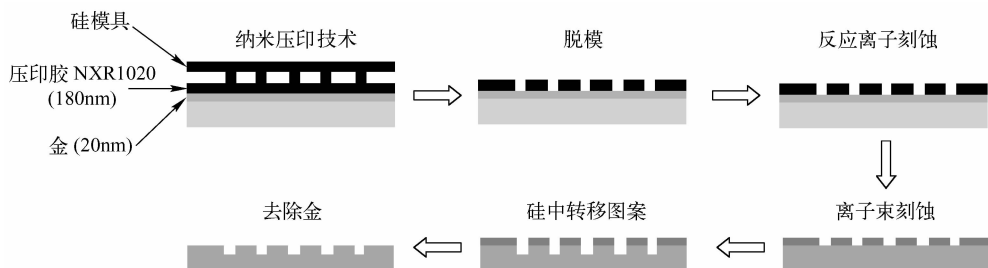


图 3-15 热压印方法加工纳米压印印章



### 3.5 纳米压印和光学光刻结合制备三维印章

含有微纳米图案的三维功能结构在很多领域都有需求，如生物传感器、功能纳米器件和 MOSFETs 等。但是，用传统的光刻方法，如电子束、光学光刻等很难加工出三维印章，因为这些方法加工需要耗费很长的时间。为了在一个可接受的时间范围内加工出微纳米结构的三维印章，有必要采用不同的方法分别加工微米结构和纳米结构。Jaejong Lee 等<sup>[169]</sup>提出用纳米压印和光学光刻的方法在硅衬底上加工出含有微纳米图案的印章，尺寸范围从 70nm ~ 3μm，工艺流程如图 3-16 所示。第一步进行紫外压印工艺加工纳米图案，首先在硅衬底上以 3000 转/分的转速旋涂 AMO-NIL MMS 4 胶，旋转 30s 得到 200nm 厚的 AMO-NIL MMS 4 胶，然后用 PDMS 印章进行紫外纳米压印工艺，印章上布满 70 ~ 300nm 的线条，紫外压印时压力为 2bar，紫外光强为 43mW/cm<sup>2</sup>，固化时间为 1 分钟；第二步进行光学光刻加工微米图案，SU-8 胶旋涂到已经有纳米图案的衬底上，其厚度为 500nm，软烘在 100℃ 维持 30s，然后在 ANT-6H 光学光刻设备进行光刻，紫外光光强为 43mW/cm<sup>2</sup>，曝光时间为 1s，后烘在 120℃ 维持 1 分钟，显影时间是 30s。加工出的三维图案如图 3-17 所示，图 3-17(a) 给出了微米字母的场发射电镜照片，而(b)和(c)则是对(a)中标注的地方进行放大，其中的线条宽度为 300nm。另外他们还加工出微米量级的圆圈和 70nm 的线条图案，限于篇幅，这里不再叙述。

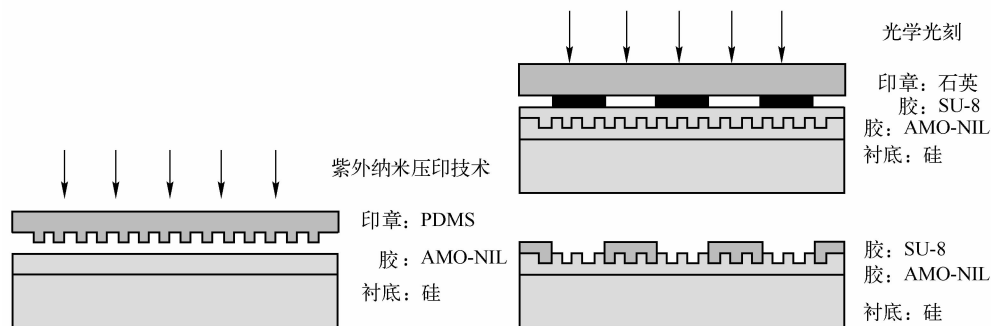
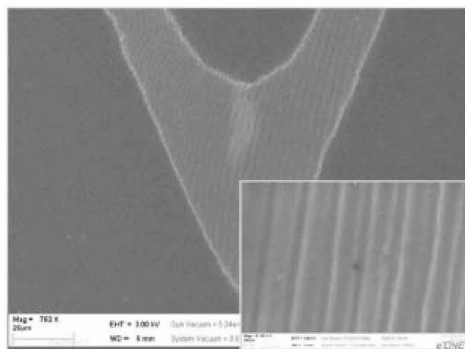


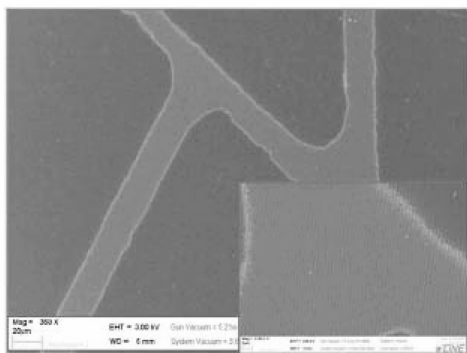
图 3-16 加工微纳米复合图案印章的工艺流程



(a)



(b)



(c)

图 3-17 实验结果的场发射电镜照片，(a) 显示微米字母，  
(b) 和 (c) 是其中放大的 300nm 线条图案

## 3.6 旋涂法制备 PDMS 印章

### 3.6.1 旋涂法制备 PDMS 印章的原理和工艺流程

软刻蚀最常用的印章是聚二甲基硅氧烷（也称硅橡胶，Poly Dimethylsiloxane, PDMS）印章。PDMS 具有优良的光学透明度，独特的机械性能和良好的生物相容性，并且具有无毒性的优点。现在 PDMS 印章已经被广泛应用于制备微纳流体器件<sup>[118~124]</sup>，如生物化学阵列、化学反应器、微泵、微阀和电泳芯片。



PDMS 印章还被用作加工气体传感器<sup>[125]</sup>、碳纳米管<sup>[126]</sup>、晶体管<sup>[127]</sup>和光电器件<sup>[128]</sup>等。另外，PDMS 印章在紫外纳米压印领域也有用武之地<sup>[129]</sup>。

制备 PDMS 印章的常用方法是将 PDMS 预聚体和对应固化剂的混合物浇铸到预先制备好的模板上，经过固化后，将 PDMS 剥离模板，模板上的图案便复制到了 PDMS 上，即完成了 PDMS 印章的制备过程。

本节介绍采用旋涂工艺的方法来制备 PDMS 印章，其工艺流程如图 3-18 所示。与原来工艺不同的是模具制备好后，是通过旋涂的方法而不是浇铸的方法将 PDMS 的预聚体和固化剂的混合物形成于模板上。通过旋涂工艺，在离心力的作用下，可得到均匀性较高的微米纳米图案，相对于传统的得到微纳米结构的方法具有均匀性好、环保、方便的优点，且与微电子工艺兼容，可以大规模地复制微米纳米图案。

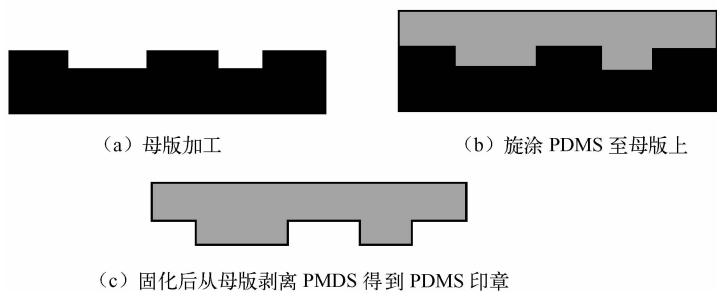


图 3-18 采用旋涂法制备 PDMS 印章的工艺流程

### 3.6.2 旋涂法制备 PDMS 印章的具体实例

以下通过在镍模具上旋涂 PDMS 预聚体和其固化剂的混合物制作 PDMS 印章的具体实例，对旋涂法的技术方案作进一步描述。

#### (1) 加工模板及对模板表面进行处理

用 DEM 技术中的深层刻蚀方法得到硅模具，再通过电铸的方法得到金属镍模具（模板）。接着对模板表面进行常规的清洗，即将模板放入丙酮，在超声池中振动 5min；接着将模板放入乙醇，在超声池中再振动 5min；最后放入去离子水，在超声池中振动 2min。



## (2) 在模板表面旋涂 PDMS 混合体并固化成型

一般常用的 PDMS 材料是来自 Dow Corning 的 Sylgard<sup>[184]</sup>，本书主要采用购自罗地亚公司 Rhodia Silicones 的新型 PDMS 材料，其 PDMS 预聚体型号为 RTV 3838A，对应的固化剂为 RTV 3838B。

将 PDMS 预聚体与固化剂按 10:1 比例混合，用玻璃棒搅拌均匀，真空脱气 30min 后，浇到模板上，用针尖去除气泡，放在甩胶台的底盘上用真空吸住模板，接着在 1000 转每分钟的转速下旋转。从而在模板表面形成均匀覆盖的 PDMS 预聚体。采用热处理的方法固化：在 65℃ 下固化 2 小时。

## (3) 脱模

最后，将固化后的 PDMS 片从模板表面小心揭开，得到 PDMS 模板（印章）。PDMS 模板上的图案较好地复制了模板上的原有图案。这是因为所用的甩胶台是微电子工艺中常用的标准设备，可以较好地控制转速，这样 PDMS 在离心力的作用下加速流动，使其达到高度的均匀分布，并充分填充模板上的空腔，从而保证能高保真地复制模板上的图案。

### 3.6.3 旋涂法制备 PDMS 印章的实验结果

图 3-19 是在镍模具上旋涂 PDMS 预聚体和其固化剂的混合物，固化脱模后得到的 PDMS 印章的扫描电子显微照片（SEM），其中（a）图是 PDMS 字母，（b）图则是其中一个字母 J 的局部放大图形。从中可以看出，PDMS 字母清晰地复制了原模板中的字母结构，并保持了高深宽比的特性。

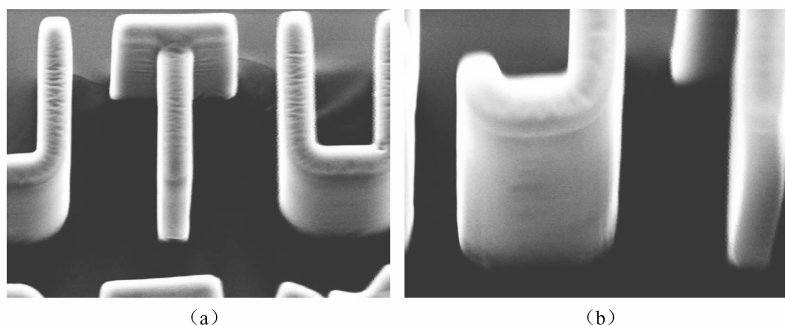


图 3-19 在镍模具上通过旋涂法制得的 PDMS 印章的扫描电子显微照片，其中（a）图显示的是字母，（b）图则是（a）中字母 J 的局部放大图



为了进一步验证旋涂法的效果,除了对上述尺寸的硅和镍模具进行实验外,还采用了较大尺寸的镍模具进行旋涂实验。图 3-20(a)给出了在这种模具上旋涂 PDMS 预聚体和其固化剂的混合物,并经固化,揭开后得到的 PDMS 印章的 SEM 照片。图 3-20(b)和(c)给出了其中的局部放大图,其中(b)是一个齿轮的照片,(c)则是圆柱阵列的三维结构图。从中可以看出复制的图案结构完整,侧壁垂直。这是由于旋涂工艺辅助了 PDMS 的流动,PDMS 在离心力的作用下能够填充到印章空腔的各个角落,使得复制较为成功。

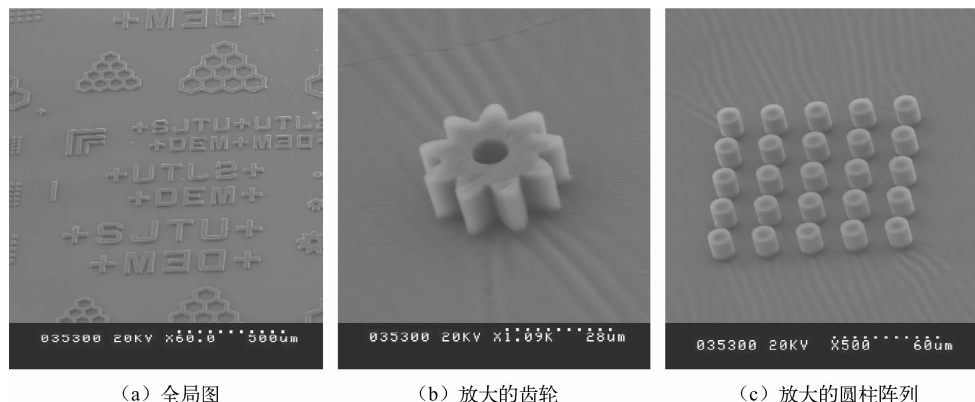


图 3-20 在大尺寸镍模具上通过旋涂法制得的 PDMS 印章的扫描电子显微照片

## 3.7 热压法大规模制备 PDMS 印章的新方法

### 3.7.1 热压法大规模制备 PDMS 印章的工艺路线

传统制备 PDMS 印章的方法虽然工艺简单、方法直接,但是效率不高,因为 PDMS 预聚体和固化剂的混合物浇铸到模板后,在和模板一起固化的过程中会一直占用模板,而固化时间通常需要 1~2 个小时,在某些情况下,如用于生物反应时,固化温度不能太高,则需要长达 24 小时或更长的时间<sup>[128]</sup>。在 3.6 节提到的旋涂法制备 PDMS 印章中,因为旋涂可以得到的 PDMS 预聚体薄膜较薄而减少了固化的时间,但仍然不能满足大规模生产的需求,于是便产生了能够快速复制出 PDMS 印章的要求。

由于热压印技术具有快速、高效、廉价的优点,因此这里提出先通过热压印



的方法制备聚合物模板,以此作为中间媒介,旋涂或浇铸 PDMS 预聚体和固化剂的混合物至聚合物模板上,最后固化脱模。由于热压印所需时间较短,热压印一次后,模板可以继续用于热压印而不像传统方法中模板一直被占用,这样在短时间内即可压印出大量的聚合物模板,而在压印的同时,可以配置 PDMS 预聚体和固化剂的混合物并抽真空,当聚合物模具制备好后,可以马上将抽过真空的混合物旋涂或浇铸到聚合物模具中。由于这种方法显著的特点是由模板 Master 制备聚合物模具 Mold,再由模具制备硅氧烷印章 Stamp,因此把该技术简称为 MMS 技术。这种方法的优点是可以批量且快速地加工 PDMS 印章,适合于大规模生产 PDMS 印章,并将 PDMS 印章广泛应用于软刻蚀和紫外压印等领域。

热压法大规模制备 PDMS 印章的工艺流程如图 3-21 所示。

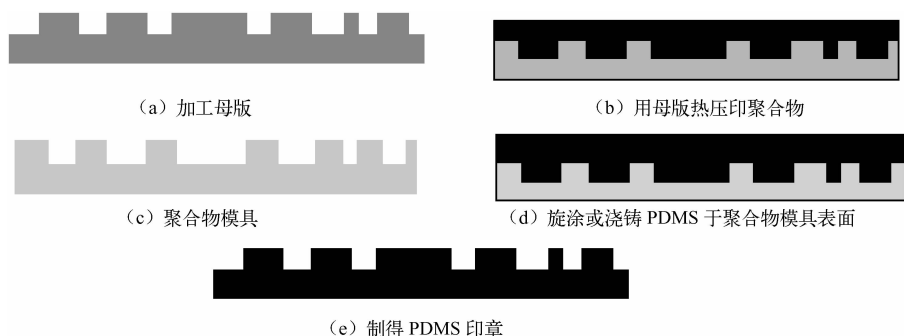


图 3-21 热压法大规模制备 PDMS 印章的工艺流程

### 3.7.2 热压法大规模制备 PDMS 印章的实例

接下来通过先用镍模具热压印聚碳酸酯 (PC),再在 PC 上旋涂 PDMS 的方法制备 PDMS 印章的具体实例对此技术方案作进一步描述。

#### (1) 加工模板及对模板表面进行处理

采用感应耦合等离子体刻蚀硅和对硅结构微电铸镍,得到金属镍模板。接着清洗模具,方法同前所述。

#### (2) 用模板对聚合物实施热压得到聚合物模具

用处理过的模板对聚合物 PC 热压,采用的设备是模压机。具体的工艺过程是首先将模板和片状聚合物进行加热到  $200^{\circ}\text{C}$ ,施加压力  $500\text{N}$ ,维持  $50\text{s}$  后,降温降压,最后脱模得到聚合物模具。重复本步骤可得到许多聚合物 PC 模具。



### (3) 用聚合物模具备制 PDMS 印章

首先将 PDMS 预聚体和对应的固化剂按体积比 10:1 混合搅拌,接着放入真空箱脱气 30min (这一步可在热压印的同时进行),然后将 PDMS 混合物通过甩胶台旋涂到 PC 聚合物模具上,放入烘箱 65℃ 烘烤固化 2 小时。最后从 PC 模具上揭开 PDMS,得到批量的 PDMS 印章。

## 3.7.3 热压法大规模制备 PDMS 印章的实验结果与讨论

用作模板的材料可以是镍、石英和硅等各种材料。在作者进行的实验中还选择了不同种类的聚合物。除了常用的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚碳酸酯 (PC) 外,还实验了 PETG 材料。

图 3-22 中, (a) 图是用镍模具热压 PC 后得到的 SEM 照片, (b) 则是与图 (a) 相对应的 PDMS 图, 即图 (b) 的 PDMS 是在图 (a) 的 PC 模具上旋涂、烘干、脱模后得到的。可以看出, 采用热压法制备的 PDMS 印章较真实地复制了 PC 模板上的图形结构, 从而也就复制出了原来模板上的图形结构。并且, 通过热压法制备的 PDMS 印章, 因为通过两次互补复制得到的图案凹凸结构与原模板的凹凸结构保持一致, 这样可以便于分析和观察实验结果。为了研究复制精度, 分别对镍模板和 PDMS 印章的每一组线宽随机取六处, 分别测量, 然后取各个平均值并计算复制精度, 将结果列于表 3-1 中, 这说明线宽只有稍许变化, 复制精度超过 90%。

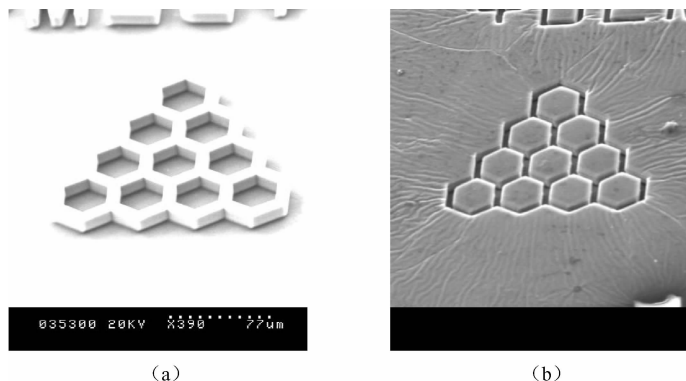


图 3-22 (a) 用镍模板压印 PC 得到的 PC 模板的扫描电子显微照片, (b) 在 PC 模板上旋涂 PDMS 并固化后得到的 PDMS 印章





表 3-1 镍模板和 PDMS 印章上各组图案的线宽比较

镍模板 ( $\mu\text{m}$ )	20.92	10.08	5.67	3.50
PDMS 印章 ( $\mu\text{m}$ )	20.58	9.83	5.25	3.17
复制精度 (%)	98.41	97.52	92.65	90.48

为了研究 MMS 技术在纳米领域的可行性,采用 FIB 刻蚀硅的方法制备了纳米硅模板。图 3-23 显示了用原子力显微镜 (AFM) 对 MMS 方法制备的 PDMS 印章的轮廓扫描和其中典型特征尺寸的测量,测量的槽宽 (148.44nm) 与硅模板上的值 (156.25nm) 相近,复制精度为 95.0%,较好地达到了快速准确复制图案的目的。

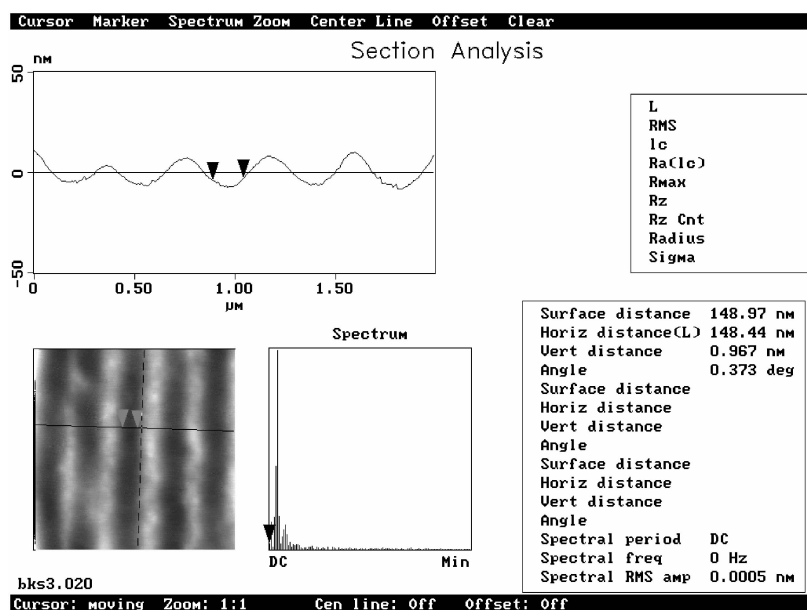


图 3-23 PDMS 印章的 AFM 轮廓图及典型特征尺寸的测量

由于离心力的作用和 PDMS 的易流动性, PDMS 预聚体能快速而完全地填充聚合物模板中的凹形结构。PDMS 印章与聚合物衬底接触时具有很低的表面能,这使得它能方便地从聚合物模板上剥离,从而较好地复制微纳结构。

如何进一步地提高复制精度?为达到这个目的,必须对纳米压印聚合物中间模板过程和 PDMS 制备过程进行优化研究。



这里假设 PDMS 预聚体固化的时间为 2 小时，一次热压印的时间为 6min。如果使用传统的制备方法，一个工作日（以 8 小时计算）内只能制得 4 块 PDMS 印章。而如果用新方法，即使假设压印出的每块聚合物模板只使用一次，在同样的时间内可批量加工 80 块 PDMS 印章。可见，效率提高了 20 倍。

## 3.8 PDMS 印章中的缺陷分析

### 3.8.1 空孔

在图 3-24 中，可以清楚地看到表面存在很多孔状的微结构，这些孔状结构是 PDMS 印章在形成过程中由于气泡掺入而残留的缺陷。气泡的形成主要有两个原因：①当 PDMS 预聚体和固化剂的混合物在搅拌时，混入的大量气泡在抽真空过程中并未完全去除，仍留有一小部分；②在将混合物倾倒入模板上时，由于胶体的相互层叠使得液态的胶体中进入了新的气泡。解决此问题的办法有：①延长抽真空时间，这种方法不需要额外的工艺步骤，但增加了工艺周期；②在旋涂一次后，用针尖挑破气泡，并在此基础上继续旋涂。这样重复多次也可以去除部分气泡，但是却增加了额外的步骤且只能去除肉眼可见的气泡。

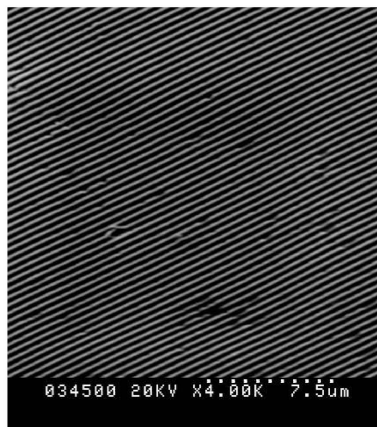


图 3-24 有空孔缺陷的 PDMS 印章



在具体工艺中，可以两种方法结合进行，即适当延长抽真空的时间，并在旋涂时用针尖去除残留的气泡。

### 3.8.2 裂纹

在图 3-25 中可以看到在字母 S 和 J 之间出现了裂纹。出现裂纹的主要原因是在配 PDMS 时，预聚体和固化剂的比例不恰当。当固化剂的成分适量增加时，会加快后续的固化时间，缩短工艺周期；但如果固化剂和预聚体的比例超过 1:10，在固化后，往往会出现如图 3-25 中所示的裂纹。

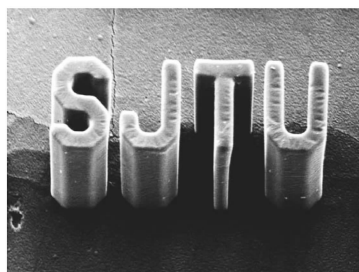


图 3-25 有裂纹缺陷的 PDMS 样品

解决此问题的方法是尽量控制固化剂和预聚体的比例，使之维持在 1:10 左右。

## 第 4 章 纳米压印结果分析

进行纳米压印前，必须对印章进行抗黏处理，否则会在脱模时出现印章和衬底上的胶粘连在一起难以分离的问题。本章先介绍了两种方法对纳米压印印章进行表面抗黏处理，即干法和湿法。然后对微压印结果进行了分析。接下来重点讨论了采用不同的印章和聚合物材料组合进行纳米压印并对压印结果进行了分析，主要组合有铝线条印章压印 mr-I 9020，石英模具室温压印 Hybrane，复杂图案硅印章压印 SU-820000.1。对各种组合都分别表征了印章和复制品的 AFM 形貌和测量了它们的线宽与深度，并计算了复制精度。

### 4.1 纳米压印印章抗粘连层的制备

纳米压印印章表面凸起或凹陷结构越多，意味着与聚合物接触的表面积越多，越容易引起聚合物和印章间的粘连。解决粘连问题有两种方法，一种是对印章进行抗粘连处理，另一种是对压印的聚合物进行改性。对印章抗黏处理的总思想是施加低表面张力的涂层于印章之上以减少其表面能。具体有以下三种方法：

(1) 在印章表面溅射抗粘连金属。Cr, Ni, Al 是热压印中常用的抗黏层，其中，Ni 是目前实验证明的抗黏效果最好的金属保护层，即使在高温下聚合物也不容易吸附到印章上。

(2) 等离子体方法沉积氟化聚合物<sup>[170]</sup>。

(3) 施加单分子层过氟硅烷 (Perfluorosilane) 表面活性分子。表面活性分子如 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyl-Trichlorosilane (FDTS) 可以用液相或气相硅烷化工艺沉积到印章表面<sup>[171]</sup>。

这些表面活性涂层的磨损性和稳定性对印章寿命有着非常重要的影响，直接决定了压印技术能否在工业界大量应用<sup>[130]</sup>。对磨损性和稳定性的测试可以通过



多次压印后印章质量和复制图案精度进行表征。Taniguchi 等测量了不同表面活性分子处理后的印章与聚合物间的黏力<sup>[172]</sup>。

除了在印章表面进行抗黏处理外，直接使用低表面能的材料作为印章也是一个好办法。无定型含氟聚合物如 Tyflon AF 直接作为印章材料而不需进行抗黏处理。印章的加工也比较简单，在预先加工好的模板上浇铸含氟聚合物溶液，然后去除溶剂即可<sup>[173]</sup>，也可以通过在高温高压下用模板压印这种含氟聚合物实现<sup>[174]</sup>。

为了减少模具和胶之间的粘连，必须设法降低模具和胶之间的界面能，最常用的方法就是用低表面能的涂层涂覆在模具的表面，如氟基硅烷单层<sup>[77, 175, 176]</sup>，氟基类金刚石碳层<sup>[177]</sup>，或者薄金属氧化物复合涂层<sup>[176]</sup>。纳米压印中最常见的防止模具粘连的方法是在模具表面涂覆一层含氟的抗黏层，但是这层涂层的性能会随着压印次数的增加而变差。文献 [178] 研究了在压印胶中添加氟基的表面活性剂对模具抗黏失效的影响。该研究小组发现通过添加氟基表面活性剂会极大地增加可压印的次数，他们还发现具有硅烷终端基团的氟基活性剂被多次压印后会逐渐取代原来模具中的抗黏层。

作者除了在硅基底溅射金属层抗黏外，主要采用等离子体方法沉积氟化聚合物和湿法添加单分子层的方法对纳米印章进行表面处理，分别称为干法抗黏和湿法抗黏。

在干法抗黏实验中采用反应离子刻蚀 (Reactive Ion Etching, RIE) 设备中的三氟甲烷 ( $\text{CHF}_3$ ) 和六氟化硫 ( $\text{SF}_6$ ) 气体与硅/二氧化硅衬底发生作用生成  $\text{CF}_2$  进行实验验证。

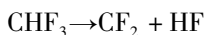
湿法是对硅/二氧化硅印章表面进行硅烷化工艺处理，可采用烷基硅烷进行处理，如 (1H, 1H, 2H, 2H 过氟癸基)-三氯硅烷，(1H, 1H, 2H, 2H 过氟辛基)-三氯硅烷 ((1H, 1H, 2H, 2H Perfluorooctyl)-Trichlorosilane, 记作  $\text{F}_{13}$ -TCS)。这样可在表面形成自组装分子层，这是一层表面自由能较低的单分子层，从而使脱模变得容易。

#### 4.1.1 干法抗黏

在反应离子刻蚀中，等离子体的电子气温度很高，高能电子碰撞分子，破坏了  $\text{CHF}_3$  和  $\text{SF}_6$  中的 C-F 键及 S-F 键，并由此产生大量的激发态物质。其中，氟活性基的浓度最大，而氟活性基具有较低的表面自由能。



$\text{CHF}_3$  在 RIE 中可发生如下的反应:



$\text{SF}_6$  中在 RIE 中也是逐步裂解, 最终生成 S 和大量 F 基团, 其中 F 与 C 结合可生成  $\text{CF}_2$  基团。

## 1. 气体流量及混合气体比例

实验采用  $\text{CHF}_3$  和  $\text{SF}_6$  两种气体, 低压下, 这两种气体分解成的等离子体与硅片表面作用, 在硅片表面生成氟化物层。实验最终目的是降低印章的表面能, 而水与印章的接触角度直接反应表面能的大小, 因此, 通过对沉积后的硅片表面的接触角的测量来确定这两种气体的最佳配比。

单独采用  $\text{SF}_6$  气体对二氧化硅基印章进行 RIE 沉积, 所得接触角与气体流量的关系如图 4-1(a) 所示, 得到的最大接触角为  $43^\circ$ , 单独采用  $\text{CHF}_3$  对硅基进行 RIE 沉积所得到的最大接触角为  $60^\circ$ , 如图 4-1(b) 所示。由图 4-2 可以看出, 采用  $\text{SF}_6$  和  $\text{CHF}_3$  的混合气体进行 RIE 反应时, 硅片表面的接触角度随着气体混合比例的变化而变化, 在两种气体的混合比例为 1:1 ~ 1:3 时, 所得到的浸润度最大, 为  $80^\circ$  左右, 即印章的表面能最小。在  $\text{SF}_6/\text{CHF}_3$  混合气体的实验中, 为了保证实验结果的可对比性, 混合气体的总流量始终为 30 sccm。

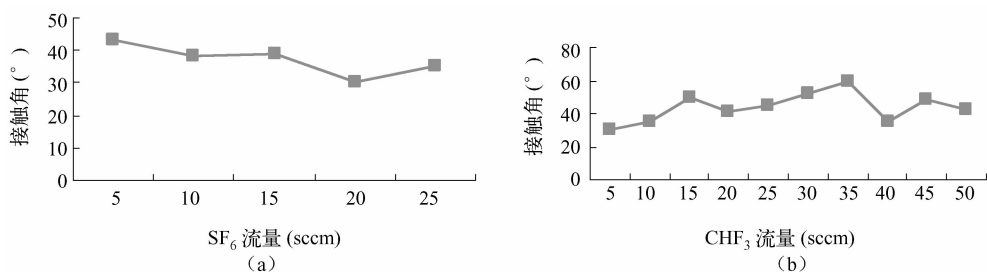
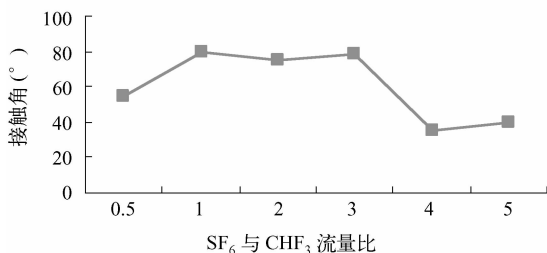


图 4-1  $\text{SF}_6$  (a) 和  $\text{CHF}_3$  (b) 流量与接触角的关系

## 2. 工作气压

气压在离子刻蚀过程中是一个重要参数, 气压较低时, 离子的平均自由程较大, 这意味着无论是电子还是离子, 发生碰撞的概率都较小, 因而具有较大的动

图 4-2 SF<sub>6</sub>/CHF<sub>3</sub> 混合比例与接触角关系

能，增强了反应的各向异性；气压较低的另一个结果是活性粒子的浓度较低，化学反应和物理刻蚀速率受到限制。当压强增加到一定程度时，反应速率逐渐趋于饱和而有所下降，这是因为压力进一步加大而功率比保持不变时，电子平均能量降低，碰撞引起的离解率反而降低，活性基的浓度变小。因此，一定存在最佳的工作气压。

实验的结果如图 4-3 所示，结果验证了随着工作气压的增大，化学反应效率增加，接触角也随之增大，在工作气压为 28mTorr 时，达到其峰值，此时化学反应的效率最高，接触角最大，硅片的表面能也最低。

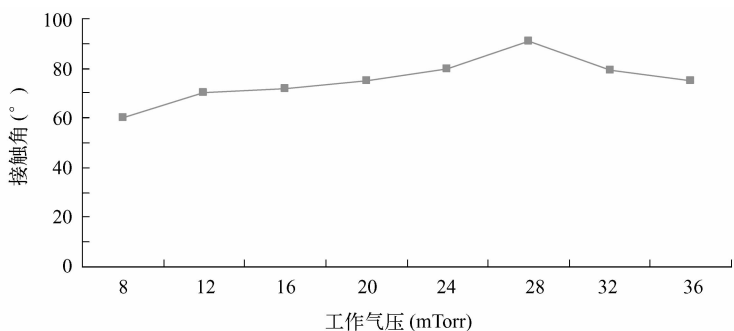


图 4-3 工作气压 (mTorr) 与接触角度数的关系

## 4.1.2 湿法抗黏

### 1. 自组装原理

湿法抗黏实际上是在印章表面形成一层自组装单分子层 (Self Assembly



Molecular, SAM)。

所谓自组装,是指基本结构单元(分子,纳米材料,微米或更大尺度的物质)自发形成有序结构的一种技术。在自组装的过程中,基本结构单元在基于非共价键的相互作用下自发的组织或聚集为一个稳定且具有一定规则几何外观的结构。自组装过程并不是大量原子、离子、分子之间弱作用力的简单叠加,而是若干个体之间同时自发的发生关联并集合在一起形成的一个紧密而又有序的整体,是一种整体复杂的协同作用。自组装过程中分子在界面的识别至关重要。自组装能否实现取决于基本结构单元的特性,如表面形貌、表面功能团和表面电势等,组装完成后其最终的结构具有最低的自由能。研究表明,内部驱动力是实现自组装的关键,包括范德华力、氢键和静电力等只能作用于分子水平的非共价键力和那些能作用于较大尺寸范围的力,如表面张力和毛细管力。

SAM 分子自组装技术是让稀溶液中的活性分子,通过固液界面具有反应活性的不同分子头尾基的化学吸附或者化学反应,在基片上形成化学键连接的、取向紧密排列的二维有序单层膜或多层膜。

## 2. 实验过程

实验中的自组装分子为(1H, 1H, 2H, 2H 过氟辛基)-三氯硅烷(图4-4) $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$ , 简称  $\text{F}_{13}\text{-TCS}$ 。基体材料为  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  的双面抛光硅片。

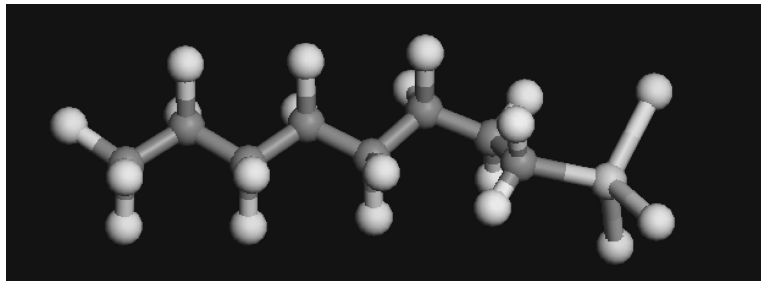


图4-4 (1H, 1H, 2H, 2H 过氟辛基)-三氯硅烷分子结构图

测试接触角和计算表面能的仪器为 Dataphysics 公司的 Contact Angle System OCA20。

实验过程如下:





(1) 先将基片用 RCA1 溶液（溶液混合比例  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ ）清洁和羟基化。

(2) 将基片吹干，转移到无水环境，目的是防止以后用到的三氯硅烷发生体聚合。

(3) 用异丙醇（2-Propanol）冲洗基底 5min，以去除残留的表面水分。

(4) 然后将基片沉浸在无水异辛烷（Anhydrous Isooctane）中 5 分钟，以取代异丙醇。

(5) 在  $-5^\circ\text{C}$  条件下，将 1mmol（0.4518g）的  $\text{F}_{13}$ -TCS 滴入 15ml 的异辛烷中，将基片放置其中并轻微搅拌，维持 7min。

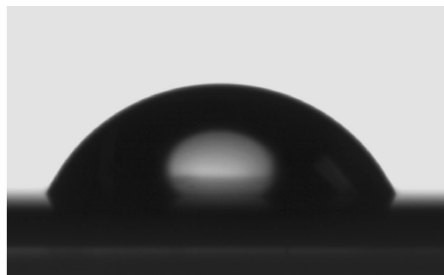
(6) 用纯异辛烷冲洗印章 5min，去除残余反应物。

(7) 基底然后用异丙醇在超声池中清洗 5min。

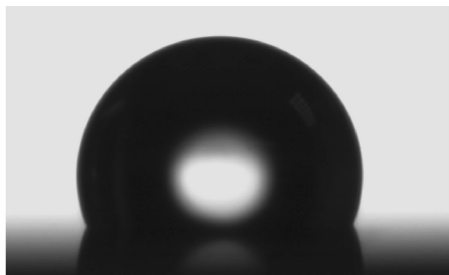
(8) 接着用去离子水在超声池中清洗 5min，最后用氮气吹干。

### 3. 接触角与表面能

在 Contact Angle System 上的测量结果如图 4-5 所示，液滴在未经过处理的硅片表面成塌陷状，而在经过氟化处理的表面则成耸立状，可见氟化后的表面成疏水表面。液滴分别采用极性的水和非极性的二碘甲烷。对于每种样品和液滴分别取三个测量点，测量后计算平均值，并据此计算表面能，表面能的计算采用 WORK 算法（Method of Owens, Wendt, Rabel and Kalble），分别输入水和二碘甲烷的接触角及相关参数就可以用软件自动算出表面能。将计算结果列于表 4-1，经过  $\text{F}_{13}$ -TCS 氟化处理后的样品，其与水和二碘甲烷的表面接触角度比样品未处理之前的数值都明显加大，表面能值则降低了



(a) 未经过处理的样品



(b) 经过氟化处理的样品

图 4-5 水与不同样品的表面接触角



47.35%，因此  $F_{13}$ -TCS 氟化处理可以极大地降低表面能，提高样品的抗黏效果。

表 4-1 不同样品的接触角与表面能

样 品	与水的接触角/ (°)	与二碘甲烷接触角 (°)	非极性表面能 (mN/m)	极性表面能 (mN/m)	表面能 (mN/m)
未处理的硅片	64.49	52.02	24.57	15.07	39.64
$F_{13}$ -TCS 处理硅片	105.29	73.07	20.13	0.75	20.87

#### 4. 表面成分

对  $F_{13}$ -TCS 自组装膜样品进行 XRD 能谱分析，如图 4-6 所示，C 元素的原子比例为 58.27%，O 元素的原子比例为 2.89%，F 元素的原子比例为 25.10%，Si 元素的原子比例为 13.74%。由于形成的是自组装膜，活化后的三氯硅烷分子的头基与基材硅的化学作用使活性分子占据表面上每个可以键接的位置，并通过分子间的短程力、色散力和范德华力使已经吸附的分子紧密的排列在一起，这一键合物相当稳定。对同一样品间隔半年之后进行测量，发现接触角和表面能均没有变化，样品表面的自组装膜非常稳定。

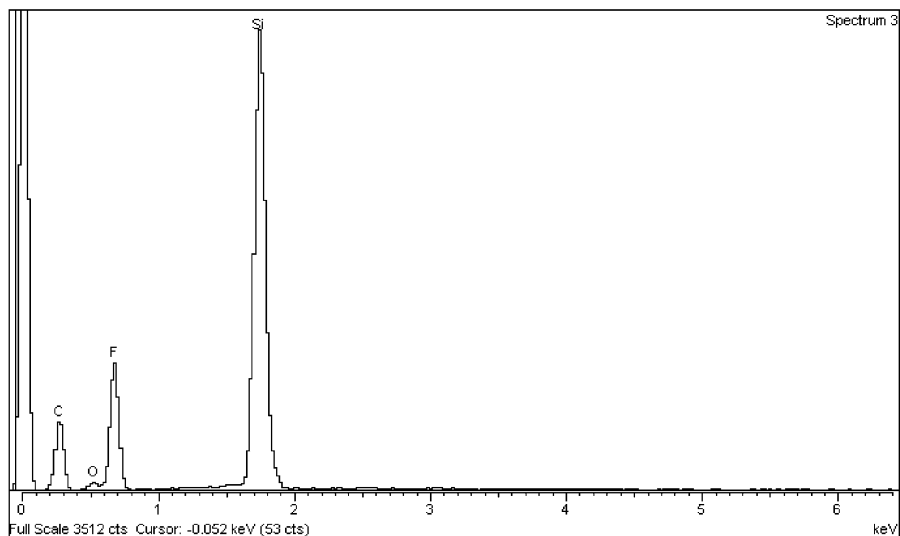


图 4-6  $F_{13}$ -TCS 自组装膜薄膜的 XRD 能谱图



## 5. 自组装膜的边缘效应

在实验中发现氟化处理后硅片边缘部分的接触角的度数要比中央部分大，如图4-7所示，因此边缘部分的表面能比中央部分小。为了进一步验证这一现象，又在石英基底上以相同步骤进行了氟化处理，发现该现象仍然存在。因此该现象与基底材料无关，而与膜体在自组装过程中的生长过程有关。在自组装过程中，相对于中间的分子，边缘部分的分子结合得更加紧凑，膜体也生长得更为致密，因而出现了一种边缘效应。

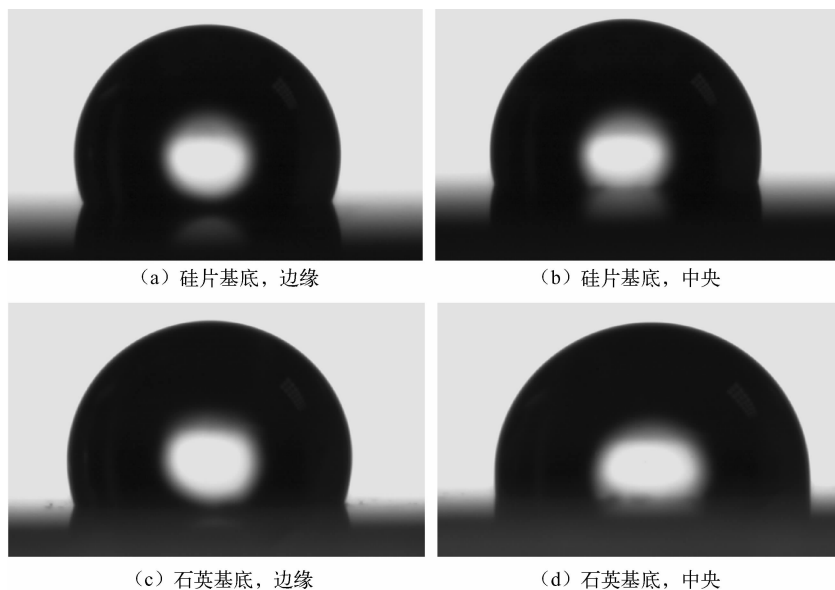


图4-7 不同位置的表面接触角（（a）、（b）为同一硅片，（c）、（d）为同一石英片）

### 4.1.3 两种方法对比

下面对  $F_{13}$ -TCS 单分子和 RIE 刻蚀两种在硅基片表面生成氟化膜的方法进行简单对比。

#### 1. 接触角和表面能

通过测量接触角来评价表面的憎水性能。接触角是表面物理化学中的



重要参数之一，通过接触角的测量可以得到固液和固气界面分子相互作用的许多重要信息，如表面湿润型、固液界面张力、表面粗糙度和化学多相等。当接触角大于  $90^\circ$  时，固体表面表现出疏水性质，当角度小于  $90^\circ$  时，表现出亲水性质。薄膜的憎水性能越好，接触角越大，表面能越低。

采用德国 Dataphysics 仪器公司的视频光学接触角测量仪 OCA20，实验条件为温度  $20^\circ\text{C}$ ，相对湿度 25%，对于每个样品，均从不同部位取三个点，测量其接触角，然后取平均值。测得硅基表面的接触角为  $64.49^\circ$ ，由于 Si 表面存在一层自然的氧化层  $\text{SiO}_2$ ，因此，更准确地说是测的是  $\text{SiO}_2$  接触角。采用 RIE 沉积法得到的膜体表面的接触角在  $91^\circ \sim 92^\circ$ ；硅烷分子的自组装膜的接触角在  $105^\circ \sim 110^\circ$ ，如图 4-8 所示。接触角越大，薄膜的憎水性能越强，表面能越低，通过 WORK 算法，算得纯硅片的表面能为  $39.64\text{mN/m}$ ，RIE 沉积所得膜体表面的表面能为  $25.51\text{mN/m}$ ，自组装薄膜的表面能为  $20.87\text{mN/m}$ 。就降低表面能的效果来说，RIE 沉积法略逊于 SAM 薄膜，但是 RIE 沉积法的效果仍然是非常明显的，它使得硅基表面由亲水变为疏水。

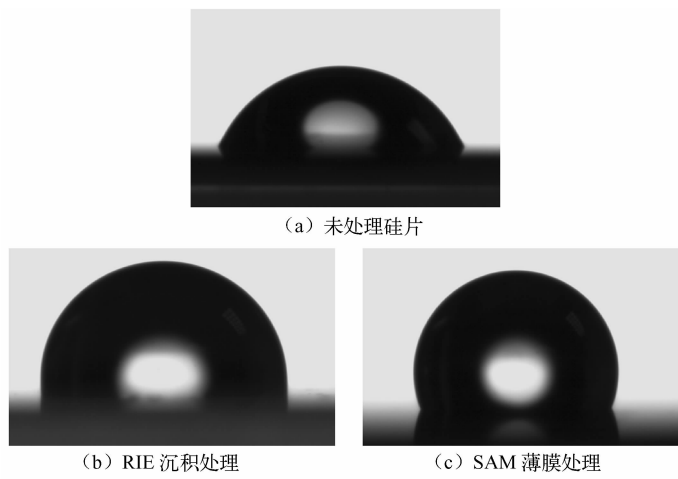


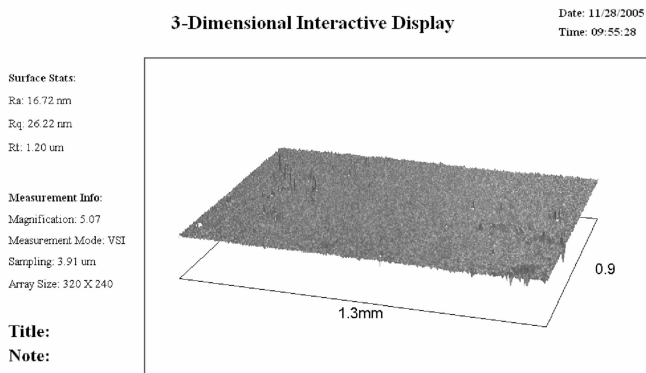
图 4-8 水与不同样品的表面接触角

## 2. 表面粗糙度

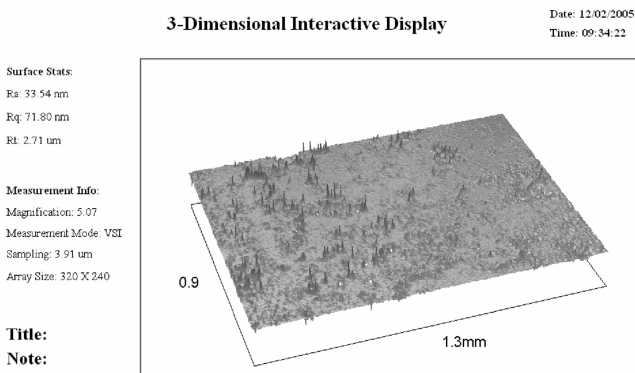
表面粗糙度采用 Veeco 公司的 Veeco Wyko NT1100 型光学表面形貌测试仪器



测试。采用该仪器对膜体表面的形貌及粗糙度进行了测量（见图 4-9）。样品的表面粗糙度是一个关键参数，要控制在纳米量级范围内，以免影响到后续器件制作工艺的精度。经过光学表面形貌仪的测量，RIE 沉积后得到的样品表面平均粗糙度（Ra）值为 16.72nm，而 SAM 薄膜的表面平均粗糙度为 33.54nm，RIE 沉积所得硅片的表面均匀性更好，也更为光滑。



(a) RIE 沉积



(b) SAM 薄膜

图 4-9 膜体表面三维形貌及粗糙度

自组装薄膜表面的不均匀性，是自组装过程中最容易产生的问题，其产生原因和控制方法仍然在探讨中，可能是由于在自组装过程中的能量不够，无法达到其键合能的要求，从而导致膜体表面产生缺陷。相比而言，RIE 沉积中缺陷的产生机理则要简单得多，这些缝隙和孔洞主要是由于 RIE 沉积过程中物理反应中离



子体对表面的轰击造成的，只要调整优化参数，即可将物理反应带来的不利影响降至最低。

## 4.2 微压印结果及分析

### 4.2.1 硅模具和镍模具制备

使用 DEM 技术在硅晶圆上利用感应耦合等离子体刻蚀设备进行高深宽比刻蚀形成硅模具。硅模具上含 100 个重复单元，每个单元中又有各种图案，包括字母 (SJTU, DEM)、折线、六边形和圆孔等，深度约为  $45\mu\text{m}$ 。线宽有四组大小，从大到小依次是： $21.5\mu\text{m}$ ， $12.5\mu\text{m}$ ， $6.0\mu\text{m}$  和  $3.0\mu\text{m}$ 。硅模具的扫描电子显微照片 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 如图 4-10 所示。其中图(a)是含有所有图案结构的全局图，图(b)是圆孔，图(c)是折线，图(d)是字母的局部放大图。由于硅模具的 SEM 照片是在多次压印后所拍的，故能在图 4-10(a)中看到

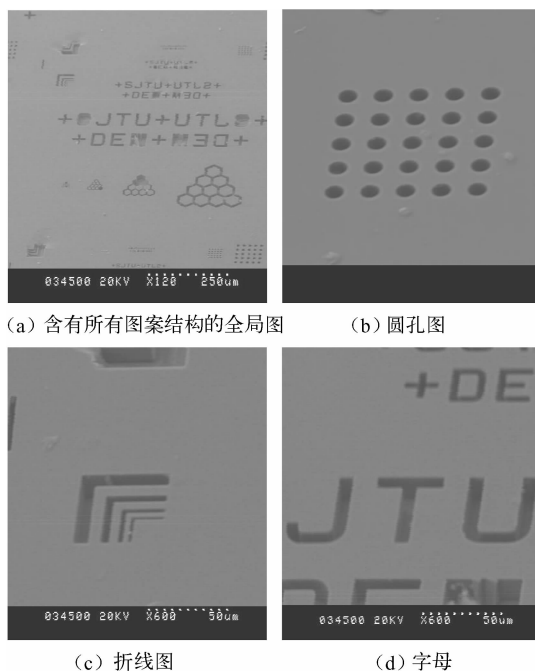
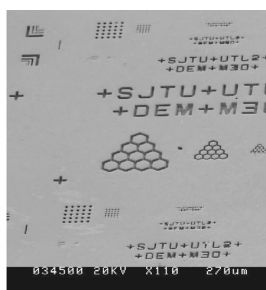


图 4-10 硅模具的扫描电子显微照片图

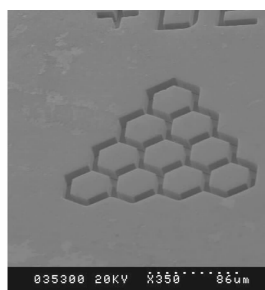


多次压印后对模具所造成了一定的损伤,这种情况对小图形尤其明显。在热压印前,将模具涂上一层抗黏层则可以减轻这种损伤。

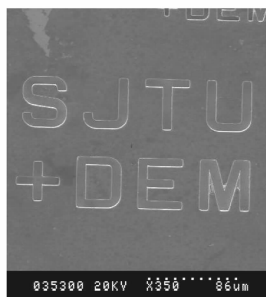
由于硅模具容易损伤,因此有必要通过电铸形成金属模具。硅模具制备好后,再通过在硅模具上进行深层微电铸镍,最后用44%的氢氧化钾溶液在80℃的恒温槽中将硅腐蚀掉,从而获得金属镍模具。在含有阳图形(即凸出来的图形)的硅模具上进行电铸,最后得到的镍模具为含有阴图形的模具,它的电子显微照片如图4-11所示。镍模具同样含有100个重复单元,与上述的硅模具具有相同的图案布局和尺寸大小。其中图(a)是1个重复单元的全局图案,它含有模具中所有的图案种类,图(b)是六边形的放大图案,图(c)是电子显微镜样品台水平时字母的照片,图(d)则是样品台倾斜45°时的照片,其目的是便于观察它的立体结构,尤其是凹处的图案情况。



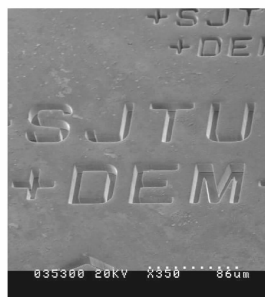
(a) 含有所有图案结构的全局图



(b) 六边形图



(c) 字母在扫描电子显微镜样品台水平



(d) 字母在扫描电子显微镜样品倾斜45°时的电镜照片

图4-11 镍模具的扫描电子显微照片



## 4.2.2 硅模具和镍模具微压印 PMMA、PC

首先用硅模具、镍模具压印常见的聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）材料和聚碳酸酯（PC）材料。由于硅模具是在硅材料上制作的，而硅本身具有脆性，因此硅模具十分易碎，在加压时施加的力不能过大，否则极有可能损坏模具。用硅模具压印 PMMA 的扫描电镜照片如图 4-12 所示，图 4-12 中显示的是压印字母的结构图案。在此例子中压印所使用的主要参数是升温  $130^{\circ}\text{C}$ ，施加压力  $600\text{N}$ ，加压速度  $0.2\text{mm/min}$ ，持续时间为  $120\text{s}$ 。

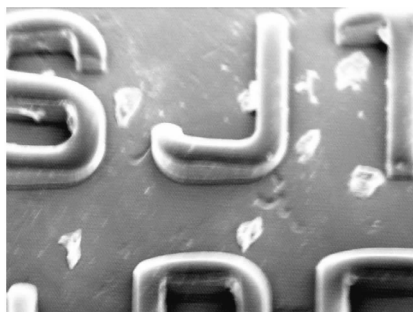


图 4-12 硅模具压印 PMMA 的扫描电镜照片

由于硅模具有易碎的特性，因而有必要将其通过微电铸获得金属模具，只有这样才能实现大规模复制廉价的图形结构和器件，实验中使用最多的是金属镍模具。使用镍模具可以施加较大的力，从而使塑料能够完全填充镍模具的空隙，达到逼真地复制出原来模具中微纳米结构的目的。图 4-13 显示了用金属镍模具微压印聚碳酸酯（PC）的情况，在此例子中压印所使用的主要参数是升温  $200^{\circ}\text{C}$ ，施加压力  $3000\text{N}$ ，加压速度  $0.2\text{mm/min}$ ，维持时间为  $120\text{s}$ 。实验结果与图 4-12 形成了鲜明的对比，几乎填充满了镍模具中的空腔。用深度测量显微镜测得它的深度为  $43.5\mu\text{m}$ ，因此可以算出其复制率为  $43.5/45 \times 100\% = 96.67\%$ 。从图 4-13 可以看出镍模具相对于硅模具能更准确地复制出模具上的图案结构，其侧壁陡直，深宽比高。



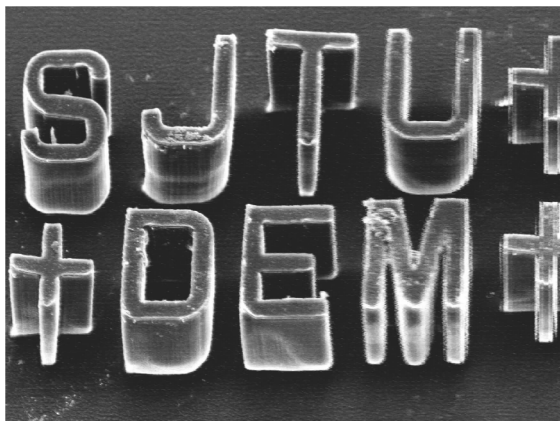


图 4-13 镍模具压印 PC 的扫描电镜照片

### 4.2.3 不同线宽和图形的合格率分析

模具上图案的形状、大小不同，其复制的合格率也不尽相同。因此有必要研究各种不同图案的复制精度，为实际应用时设计模具做参考。

以硅模具压印 PMMA 为例，对每一种图案结构和每一组图案尺寸分别取 100 个图案，统计其合格率，如果微结构图案复制精度达 90% 以上且保持垂直，称其为合格，统计的结果如图 4-14 所示。

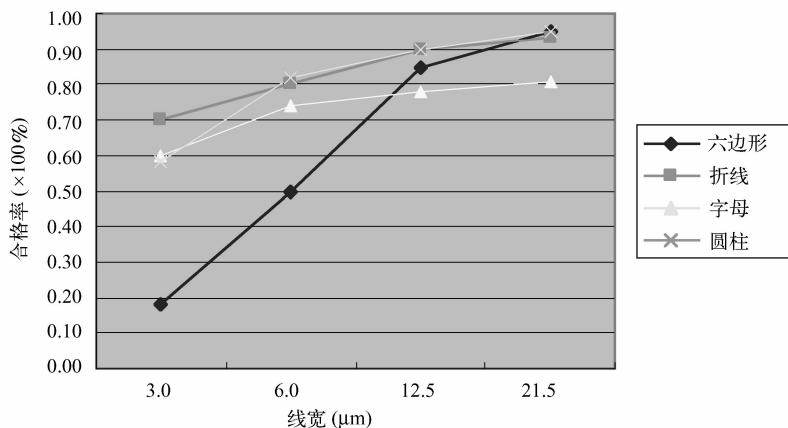


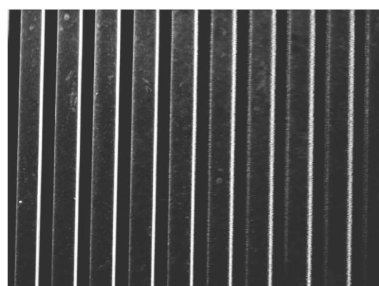
图 4-14 硅模具压印 PMMA 时各种不同线宽和图形的合格率



从图 4-14 可以看出微结构中，线宽尺寸大（如  $21.5\mu\text{m}$  和  $12.5\mu\text{m}$ ）的图形合格率要比线宽尺寸小（如  $6.0\mu\text{m}$  和  $3.0\mu\text{m}$ ）的合格率大。这是因为小尺寸图形结构在脱模过程中容易镶嵌到模具的空腔中，从而使小的结构要么断裂在模具空腔中，要么被拉歪，不符合复制的要求，这种现象在六边形结构尤其突出，它的合格率随着线宽的减少而急剧减少。这是因为六边形图形结构的图案密度比较大，相互之间紧密相连，而不像别的结构那样比较孤立，因此这种密度高、联系紧密的图案一旦某处在脱模时被拉弯曲或者出现镶嵌，就会影响到周边的结构。所以，在设计模具图案时应尽量避免图案过小和图案密度过于集中。

## 4.2.4 线条镍模具的微米压印

以上是对于同一块模具上不同图案的压印，比较真实地复制出了原来模具上的结构。为进一步研究含有周期性重复结构模具的压印情况，制备了线条镍模具，其制备工艺同上所述。第一块线条状镍模具上凸（生长镍的地方）处线宽为  $40.5\mu\text{m}$ ，凹处（未生长镍的地方）线宽为  $25.5\mu\text{m}$ ，线条周期为  $66.0\mu\text{m}$ ；第二块线条镍模具同样在其上布满了均匀致密的线条，只是线条周期与前者不同，其凸处线宽为  $25.5\mu\text{m}$ ，凹处线宽为  $26.0\mu\text{m}$ ，线条周期为  $51.5\mu\text{m}$ 。图 4-15 分别给出了两块模具的扫描电镜照片，从图中可以看出，线条均匀致密。



(a) 第一块模具放大 200 倍且样品台倾斜  $45^\circ$  时的电镜照片

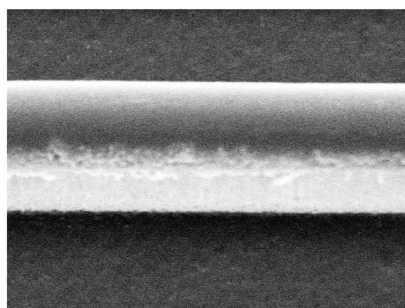


(b) 第二块线条状镍模具放大 400 倍且样品台倾斜  $45^\circ$  时的电镜照片

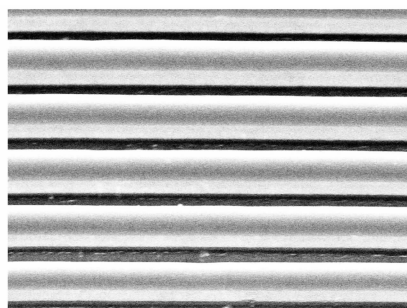
图 4-15 线条状镍模具的扫描电子显微镜照片



图4-16(a)给出了第一块线条状镍模具压印PMMA的情况,压印的主要参数:升温 $150^{\circ}\text{C}$ ,施加压力 $2000\text{N}$ ,加压速度 $0.2\text{mm/min}$ ,维持时间 $100\text{s}$ 。放大倍数为1000倍以便更清楚地观察压印出的线条的轮廓结构。用三维测量显微镜测得其凸处线宽为 $17.0\mu\text{m}$ ,凹处线宽为 $45.0\mu\text{m}$ ,计算得出周期为 $62\mu\text{m}$ 。因此,不但复制得到的聚合物结构较好地反映了原来模具上的周期结构,图形看上去十分光滑美观,这是由聚合物在超过其玻璃化温度后具有流动性的本性决定的,而且得到的复制结构精度非常接近原来模具上对应的互补结构的尺寸。



(a) 采用第一块镍模具,放大1000倍



(b) 采用第二块镍模具,放大400倍

图4-16 镍模具压印PMMA线条的扫描电子显微照片

图4-16(b)给出了第二块线条状镍模具压印PMMA的情况,压印的主要参数是升温 $150^{\circ}\text{C}$ ,施加压力 $2200\text{N}$ ,加压速度 $0.5\text{mm/min}$ ,维持时间为 $100\text{s}$ 。其中放大倍数为400倍,样品台的倾斜角度均为 $45^{\circ}$ 。用三维测量显微镜测得其凸处线宽为 $29.0\mu\text{m}$ ,凹处线宽为 $22.5\mu\text{m}$ ,计算得出周期为 $51.5\mu\text{m}$ 。可以得出,在图案轮廓结构和尺寸大小上都较准确地复制了第二块线条镍模具上的微结构。

#### 4.2.5 对可压印材料PETG的研究

在热压印中常用的聚合物有聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)和聚甲醛(POM)等,但它们的玻璃化温度 $T_g$ 较高,而热压印必须加热到聚合物的 $T_g$ 以上才能进行,使得工艺周期延长。本书选用 $T_g$ 仅为 $88^{\circ}\text{C}$ 的PETG作为模压材料与传统的PMMA、PC



等进行对比研究。PETG (Polyethylene Terephthalate Glycol) 中文全称为聚对苯二甲酸乙二醇酯-1, 4-环己二甲醇酯, 它是由 DMT (对苯二甲酸二甲酯)、EG (乙二醇)、CHDM (1, 4-环己烷二甲醇) 在通 N<sub>2</sub> 条件下发生酯交换反应, 然后在高真空度下发生缩聚反应而制得<sup>[179]</sup>。实际上, PETG 是由聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 在聚合过程中加入 1, 4-环己烷二甲醇进行共聚改性得到的聚酯。

PETG 是一种非晶型共聚酯, 它具有优异的抗冲击性, 高透明性, 耐化学性, 极佳的流动性, 较宽的热成型性, 且极易成型<sup>[179,180]</sup>。此外 PETG 在热加工过程中不会像 PMMA 那样产生难闻气味, 焚化时不会释放有毒气体, 填埋处理后也不会造成污染, 是一种优异的环保材料。PETG 的产生对传统的材料构成很大威胁, 可以替代价格昂贵的聚碳酸酯 (PC) 和性能一般的聚甲基丙烯酸甲酯 (有机玻璃 PMMA) 和聚氯乙烯 (PVC) 等。它可广泛应用于医疗产品、日用消费品、纤维和型材/管材等领域, 有着非常广阔的应用前景。

表 4-2 列出了三种不同塑料的玻璃化温度参数和压印时所加的温度和压力, 从中可以看出 PETG 的玻璃化温度 ( $T_g$ ) 相对于其他两种塑料要低很多, 因此热压时所需的温度、压力均是最小的, 这样就可以减少升温 and 降温的时间从而缩短工艺周期。

表 4-2 PETG、PC 和 PMMA 的  $T_g$  及工艺参数

聚 合 物	$T_g$ (°C)	升温 (°C)	加压 (N)
PETG	88	110	1700
PC	149	200	3000
PMMA	105	150	3000

这里分别研究了三种不同模具热压的情况。前两种为上文中提到的硅和镍的模具, 均含 100 个重复单元, 每个单元中又有各种测试图案, 包括字母 (SJTU, DEM)、折线、六边形、圆柱等。由于硅模具较脆, 多次热压后易造出模具损伤, 所以在实验中仍然着重使用在硅模具上电铸镍后得到的镍模具。图 4-17 是用镍模具热压 PETG 所得的扫描电子显微照片 (SEM), 其中图(a) 是全局图, 图(b) 是对其中的六边形进行的局部放大图。与前面的图比较可以看出, PETG 热压后所拍的 SEM 照片与热压印 PC、PMMA 的类似。采用三维光学测量显微镜对镍模具和三种聚合物表面图案的线宽随机取六处进行测量, 然后计算平均线宽, 镍模具和 PMMA, PETG 和 PC 复制品的平均线宽分别为



21.47 $\mu\text{m}$ , 20.50 $\mu\text{m}$ , 20.42 $\mu\text{m}$  和 20.50 $\mu\text{m}$ 。可以看出, 这三种材料的复制精度相近, 均较好地复制了原来模具上的图案。但 PETG 工艺所需的低温低压加工条件, 使得它相对于其他材料具有优势。

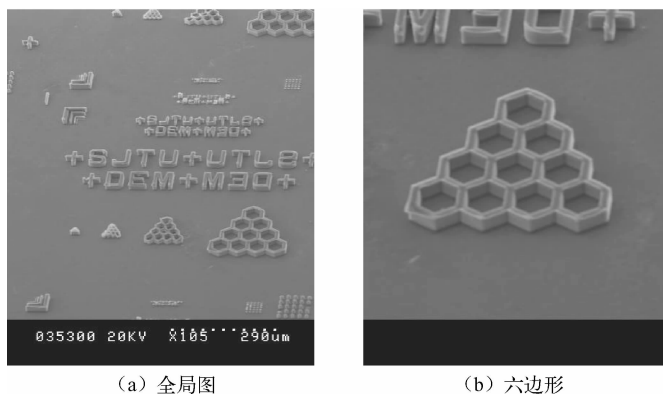


图 4-17 镍模具热压 PETG 所得的扫描电子显微照片

PETG 同样适用于上文提到的 MMS 技术来批量加工 PDMS 印章, 即首先用模板模具热压印 PETG, 然后旋涂或浇筑 PDMS 于 PETG 上, 最终得到 PDMS 印章。在压印后的 PETG 上复制 PDMS 印章的复制结果如图 4-18 所示, 其中图(a)和图(b)分别为六边形和字母的 PDMS 局部放大图。

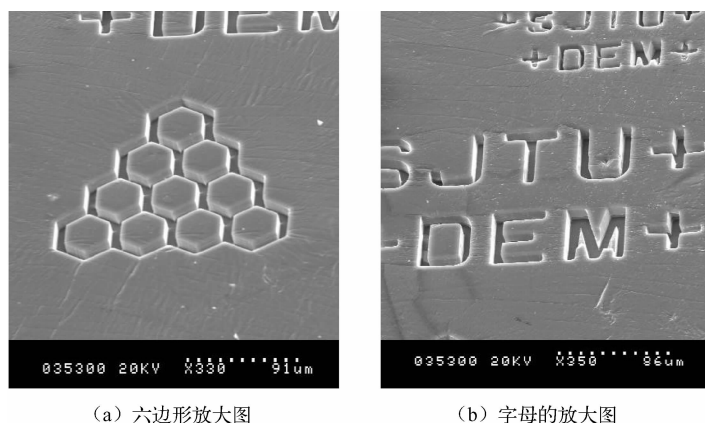


图 4-18 在 PETG 模板上旋涂 PDMS 预聚体固化后得到的 PDMS 印章的扫描电子显微照片



第三种模具是硅模具，在其上制作的是微流体芯片。图 4-19 给出了用该模具热压印 PETG 得到的 PETG 微流体芯片的局部在光学显微镜下拍摄的照片，其中图 (a) 是储液池，图 (b) 是流经的管道，同样热成型效果较好。

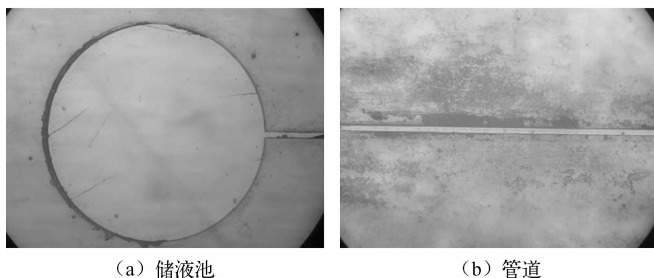


图 4-19 PETG 微流体芯片的光学显微镜照片

从对 PETG 进行热压印的研究发现，该新型塑料具有玻璃化温度低、加工周期短和复制精度高的优点。通过将 PETG 与其他材料的热压印进行的对比性研究，采用三种不同模具对 PETG 的压印研究发现，PETG 是一种优良的微复制材料。

## 4.3 铝线条印章压印 mr-I 9020

### 4.3.1 mr-I 9020 胶介绍

mr-I 9020 是德国 Microresist 公司特别为纳米压印工艺制备的光刻胶。它是一种热固性聚合物，其玻璃转变温度在固化前仅为约 60℃，有如下优点：

- (1) 便于工艺加工，与不同的基底材料具有良好的黏着力；
- (2) 较好的热稳定性；
- (3) 优秀的抗干法刻蚀性能；
- (4) 可以形成不同厚度的薄膜，厚度范围广，100 ~ 400nm；
- (5) 加工的分辨率最小可达 50nm，且图形均匀。

### 4.3.2 铝线条印章压印 mr-I 9020

采用聚焦离子束设备（FIB）制备印章，FIB 型号为 SII 2050。制作印章的工艺过程主要是：首先在硅上镀铝，镀铝的目的是帮助减少印章和胶之间的粘连。然后在铝表面上用 FIB 刻蚀纳米线条 400 根，刻蚀时工作电流 50pA。

甩胶转速为 1000rpm，甩胶后放置热板上 95℃ 烘 3min。因为用于纳米压印的胶都很薄，所以用于去除溶剂的烘烤步骤的时间很短。随后用蘸丙酮的棉花擦去边缘部分的胶，在热板上 80℃ 加热 1 分钟以去除残余丙酮，然后用台阶仪测得 mr-I 9020 在 1000rpm 时的平均胶厚为 200nm。

对印章抗黏处理后压印 mr-I 9020 聚合物，实验压印 40 次后印章才开始有断裂，因为在实验中有时要选用大的压力导致印章受损，所以实际印章的寿命不小于 40 次。

压印的参数为：温度 140℃，压力 400 N，加力速度 0.6 mm/min，时间 300s，在此条件下可以得到最佳的实验效果。

将印章压印的 6 次实验，用 AFM 进行检测并测量线宽和高度，将线宽值、高度值和它们的平均值及标准误差分别见表 4-3 和表 4-4。

表 4-3 铝印章压印 mr-I 9020 线条线宽测量值及其平均值和标准误差

样品序号及统计分析指标	线宽值及分析数据（nm）
1	273.44
2	292.97
3	284.13
4	253.91
5	253.02
6	275.91
平均值	272.23
标准偏差	16.07

表 4-4 铝印章压印 mr-I 9020 线条高度测量值及其平均值和标准误差

样品序号及统计分析指标	线宽值及分析数据（nm）
1	115. 98
2	117. 74
3	118. 11
4	103. 06
5	92. 84
6	110. 23
平均值	109. 66
标准偏差	10. 03

将这些复制的结果与原印章的线宽对比，就可以看出压印的精度。需要说明的是印章的凹槽对应胶的突起线条，由于 AFM 扫描时针尖不能探测到线宽为几百纳米的印章凹槽的底部，所以对印章深度的测量并不准确，可以用 FIB 刻蚀时设计的深度作为参考依据，对比结果见表 4-5。

表 4-5 铝印章与其压印的 mr-I 9020 样品复制精度对照表

样 品	线宽（nm）	深度（nm）
印章	273. 44	120. 00
mr-I 9020 胶（均值）	272. 23	109. 66
复制精度（%）	99. 56	91. 38
复制误差（%）	0. 44	8. 62

从表 4-5 可以看出，压印出的聚合物的线宽与原印章的凹槽的线宽基本保持一致，聚合物线条的高度适当偏离印章沟槽的设计深度，除与 AFM 测量有关外，还可能与实际印章沟槽的深度大于设计值有关。总体上来看，复制精度是比较高的。

图 4-20 给出了 mr-I 9020 线条在原子力显微镜下的三维照片，从图中





看出压印后，胶充分地填充了印章中的空腔，达到了复制印章上图案的目的。

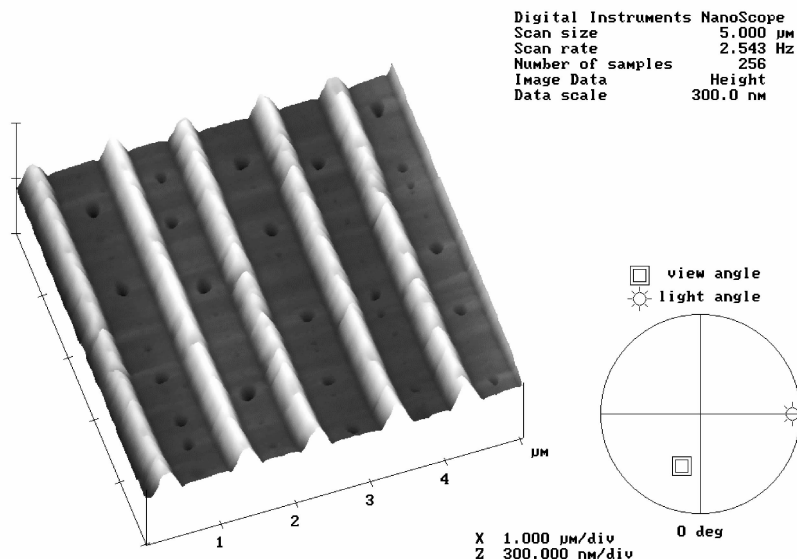


图 4-20 铝印章压印 mr-I 9020 线条在 AFM 下的三维照片

### 4.3.3 压印胶中的缺陷

纳米压印应在真空度极高的环境下进行，因为空气与聚合物、印章材料的热导率不同，在压印过程中，印章、聚合物以及加热板之间的残余空气会使三者接触面的热导率出现较大变化，造成印章和聚合物受热不均匀，从而产生热应力，甚至热变形。另外，残留的空气还会使得加工出的聚合物中夹杂微小的气泡，从而降低压印的质量<sup>[102,181]</sup>。

图 4-21 是印章无图案区域压印 mr-I 9020 胶在光学显微镜下胶的流动情况，它的流动具有十分杂乱的特点，这是由于模压机的真空度不够高，残余的气体分子在压印过程中，在胶与印章的空隙中无规则地运动，并在压力的作用下对胶的图案结构产生影响。图 4-22 进一步给出了场发射电子显微镜（FE-SEM）下，呈现的花状图案缺陷，这是由于印章无图区域下方的胶在压力作用下残余气体驱使其运动所致。



为了减少这些纳米压印的缺陷，必须提高压印时纳米压印设备模腔中的真空度。制备印章时应尽量做到印章布图区域密度合理、图案分布均匀一致，避免图案分布稀疏。另外，要保证印章中微纳结构的质量，因为印章结构质量的好坏直接决定了压印后胶的图案质量，同时在压印过程中要对压印的工艺参数进行优化。

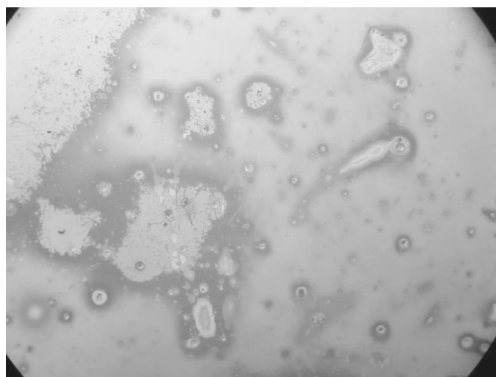


图 4-21 铝印章无图案区域压印 mr-I 9020 胶在光学显微镜下胶的流动情况

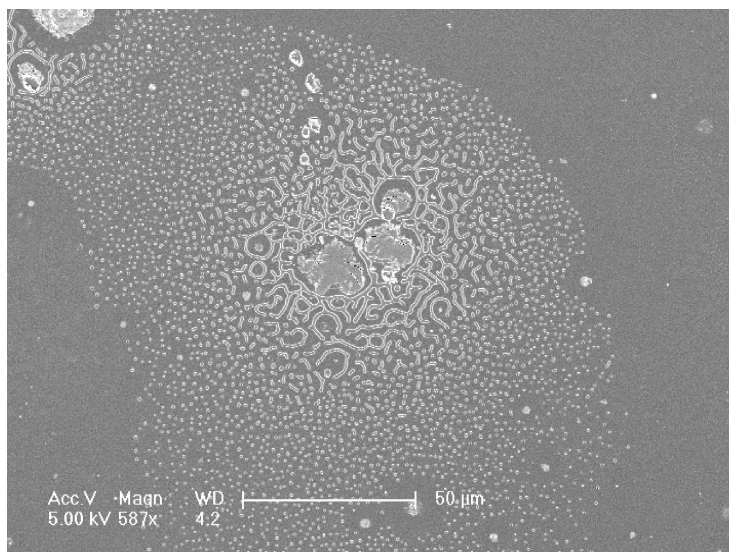


图 4-22 铝印章压印 mr-I 9020 胶在 FE-SEM 下的花状缺陷



## 4.4 正交法对纳米压印工艺的优化

### 4.4.1 正交法的意义与原理

正交实验设计法是运用数理统计原理对工农业生产进行实验控制的方法，它是用于多因素实验的一种方法，通过选择适当的正交表，从全面实验中挑选出有代表的点进行实验，从而决定出影响指标的各因素的主次和最佳实验参数，可以大大减少实验次数，缩短实验周期，有效降低实验和生产成本<sup>[182,183]</sup>。

正交实验设计有两个要求：

- (a) 任一因素的各个水平做相同次数的实验；
- (b) 任两个因素的水平组合做相同的实验。

将正交设计选择的水平组合列成表格，即称为正交表，以  $L_n(q^m)$  表示，其中  $L$  表示正交表， $n$  为实验的总次数， $q$  为因素的水平数， $m$  为最多能容纳的因素个数。例如， $L_9(3^4)$  表示用该正交表可安排最多 4 个因素，每个因素均为三水平，总共需做 9 次实验，如表 4-6 所示。

表 4-6  $L_9(3^4)$  正交表结构

No.	1	2	3	4
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

根据不同的实验目的安排好正交表并进行实验后，可以对实验数据进行直观分析，其步骤如下：

- (1) 计算各个因素在每个水平下的平均值，并计算极差（即最大值减去最



小值)；

- (2) 将平均值画图，直观地找出最佳水平组合；
- (3) 将因素对实验结果的影响排序，极差越大，说明其影响越大；
- (4) 利用最佳水平组合追加实验。

### 4.4.2 热压印工艺中正交法的因子和水平

影响热压印质量的因素较多，如真空度、模压的温度（即上升温度），升温后温度维持时间，模压时施加力的大小和速度，压力维持的时间，脱模的温度等。模压时保持真空的原因是：真空程度越高，热压出的聚合物中含有的空洞越少，压印质量就越高。升温后温度维持一段时间是为了让聚合物各部分的温度保持一致，从而使压印的均匀性得到保障，时间越长聚合物的温度均匀性越高，但太长的时间也没有必要，只需选择合适的时间。影响热压印质量的因素虽然比较多，但经过初步实验发现，主要影响因素有模压温度，模压时施加的力，加力速度及所施加压力的维持时间。

在纳米压印的升温加压过程中首先需要将模具和基底（如聚合物平板）加热到聚合物的玻璃化温度以上，使聚合物先后达到高弹态和黏流态，这样可减少在模压过程中聚合物的黏性，增加流动性。当达到黏流态时施加外力，可产生链段伸展和高分子链滑移双重运动，会引起很大的形变。在此过程中，上升的温度不能太小否则聚合物未达到它的玻璃化温度以上，即使加上很大的压力，维持很长的时间也不能形成微纳米结构图案；只有把温度上升到聚合物的玻璃化温度以上，才可以在合适的压力下压印出图形来。但是过高的温度也是没有必要的，因为这不但会延长升温及后续的降温所需时间，使微复制工艺失去其快速和高效率的优点，而且对复制的质量不会有显著提高。在有些情况下，过高的温度反而带来模具的损伤和压印质量的下降，因为过高的温度必然使模具和聚合物承受较大的热应力。

当温度上升到聚合物玻璃化温度以后，便开始施加压力。所施加的压力不能太小，否则，不能完全填充腔体，如图4-23(a)中的字母J所示，完全填充的情况如图4-23(b)所示。过高的压印力也是没有必要的，当压力达到一定程度后，聚合物便会流动并填满模具中的空腔，过高的压印力反而会使模具因过高的压印力而缩减寿命，还会导致脱模困难，并最终影响到聚合物上的微纳米结构图案，较好的方法是逐步施加压力。

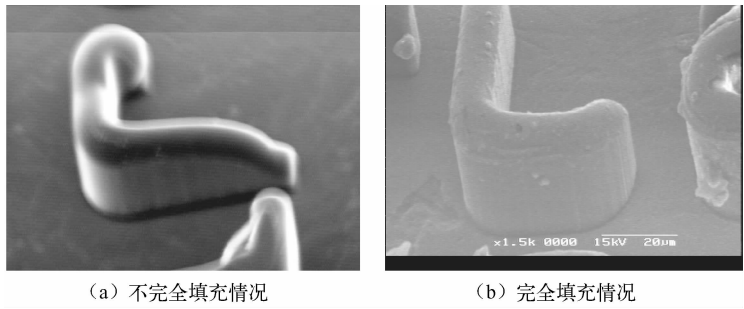


图 4-23 不同压力下形成的 PMMA 结构

压印力施加时的速度也是值得考虑的重要因素，太小的加力速度会带来热压印周期的延长，使效率降低；过快的加压印力速度会带来模具的损伤和聚物流动的不均匀，使模具寿命降低，得到的聚合物图案结构不够均匀。

在施加压力后需维持一段时间，目的是让聚合物在压力的作用下，有一定的时间流动。如果压力维持时间太短，聚合物就没有足够的时间流动，就不能完全填充模具的空腔，达到完美复制模具中微纳结构的目的；相反，如果压力的维持时间太长，则会无谓地增加工艺周期的时间，造成效率下降。

通过上述分析，作者决定采用  $L_9$  ( $3^4$ ) 正交表进行 4 因素、3 水平正交实验。以 FIB 加工的印章压印 mr-I 9020 为例进行分析，FIB 在衬底上均匀地刻蚀深度为 120nm 的沟槽。正交实验各因素的水平分别为：模压温度 140℃，150℃，160℃，施加的平均压力 400N，800N，1200N，加力速度 0.2mm/min，0.6mm/min，1.0mm/min，加压时间 100s，200s，300s，如表 4-7 所示，其中 A，B，C，D 依次代表压印温度、压印力、加力速度和压印时间。因为评价模压质量好坏的标准是聚合物上的图案结构能否等高度地完全复制模具上的图案结构（如模具上阴影图凹进去 120nm，完美复制出的聚合物上的结构应该凸出 120nm），所以实验方案以聚合物上图案结构的平均高度为测量指标。

表 4-7 压印正交优化因素水平表

水平	A (℃)	B (N)	C (mm/min)	D (s)
1	140	400	0.2	100
2	150	800	0.6	200
3	160	1200	1.0	300



### 4.4.3 正交法对工艺的优化研究

表 4-8 为实验结果及直观分析（即平均值分析）数据，其中  $M_1$ ， $M_2$ ， $M_3$  为均值， $R$  为极差。对于  $M_1$  行的每个因素，包含有水平 1 的 3 次实验结果相加再除以 3，就得到了  $M_1$  行的均值数据，以此类推。例如，因素  $B$  在水平 1 的均值是  $(78.98 + 101.58 + 102.12)/3 = 94.23$ 。 $M_1$ ， $M_2$  和  $M_3$  中的最大值减去最小值即为极差。发现因素  $A$  的极差明显大于其他因素，所以  $A$  因素即压印温度是对压印结果影响最大的一个参数。

表 4-8 正交实验线条高度结果及直观分析（均值分析）数据

因 素	A	B	C	D	结果（nm）
1	1	1	1	1	78.98
2	1	2	2	2	83.49
3	1	3	3	3	90.69
4	2	1	2	3	101.58
5	2	2	3	1	101.57
6	2	3	1	2	111.75
7	3	1	3	2	102.12
8	3	2	1	3	115.11
9	3	3	2	1	116.63
$M_1$	84.39	94.23	101.95	99.06	—
$M_2$	104.97	100.06	100.57	99.12	—
$M_3$	111.29	106.36	98.13	102.46	—
极差	36.90	12.13	3.82	3.40	—

从表 4-8 的  $M_1$ ， $M_2$  和  $M_3$  行及据此画出的指标—因素水平图（图 4-24）可看出对于指标平均高度，最佳的水平组合是：模压温度取 3 水平  $160^{\circ}\text{C}$ ，施加压力取 3 水平 1200N，加力速度取 1 水平  $0.2\text{mm}/\text{min}$ ，加力时间取 3 水平 300s。

根据正交实验原理，直观分析中，极差  $R$  的大小反应了因素影响指标的显著性。根据表 4-8 中的极差可以看出影响指标平均高度的因素。模压温度 > 施加压力 > 加力速度 > 加力时间。从图 4-24 可以看出提高压印的温度、压力、压印的时间、减小压印的速度有助于提高压印的精确度，因为较高的压印温度和压力、较长的压印时间和缓慢的压印速度都有助于胶体充分地填充印章的空腔。

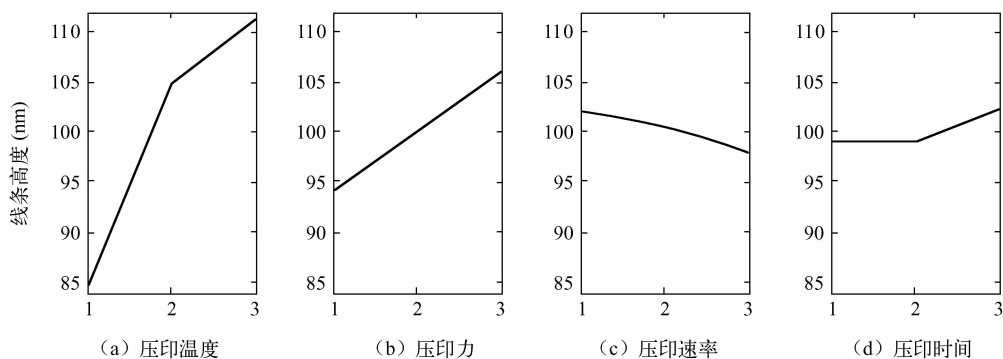


图 4-24 指标（线条高度）与各因素的水平间的关系图

正交分析的第二种方法是方差分析，分析的结果如表 4-9 所示。方差分析的目的是进一步研究影响复制高度这一指标的最显著因素。水平数减去 1 就是自由度，平方和根据式 (4.1) 进行计算：

$$SS_i = ((M_{1i} - M)^2 + (M_{2i} - M)^2 + (M_{3i} - M)^2) \times 3 \quad (4.1)$$

其中， $i$  分别取  $A, B, C, D$ ， $SS_i$  代表平方和， $M$  表示 9 次实验的平均值。平方和除以自由度就是均方。均方的最小值 11.23 被选作容差，其他均方值除以 11.23 就得到了  $F$  值。从表 4-9 可以看出  $52.88 > F_{0.05}(2, 2) = 19.00$ 。因此，因素  $A$ （压印温度）是最主要的影响因素，这与上述直观分析的结论相吻合。

表 4-9 根据复制线条的高度进行正交优化的方差分析

因 素	自 由 度	平 方 和	均 方	F 值	P
A	2	1187.09	593.54	52.88	*
B	2	220.82	110.41	9.84	—
C	2	22.45	11.23	1.00	—
D	2	22.72	11.36	1.01	—
误差	2	22.45	11.23	—	—

\* 代表显著因素； $F_{0.05}(2, 2) = 19.00$

从结论中可以看出，对于硅印章压印聚合物来说，压印温度的影响要比其他三个因素的影响大得多。在温度较低时，压印几乎是不成功的，压出的结构高度非常小。而当温度升的较高时，复制出的结构高度与硅印章



腔体的深度接近。虽然用硅印章压印聚合物所得结构的平均高度是随着模压温度和施加力的加大而加大的，可以通过进一步升温 and 加压来提高聚合物结构的高度，但这样做是没有必要的，因为在上述最佳组合下得到的结构高度已经非常接近印章腔体的深度，再进一步升温和加压反而会加长工艺周期，使效率下降。

在这些水平下追加实验：压印温度取 3 水平 160℃，施加平均压力取 3 水平 1200N，加力速度取 1 水平 0.2mm/min，加力时间取 3 水平 300s。最后得到的聚合物凸起的高度为 120.04nm，如图 4-25 所示，与印章腔体的深度一致，可见用经过正交优化后的参数进行的实验，复制精度非常高。

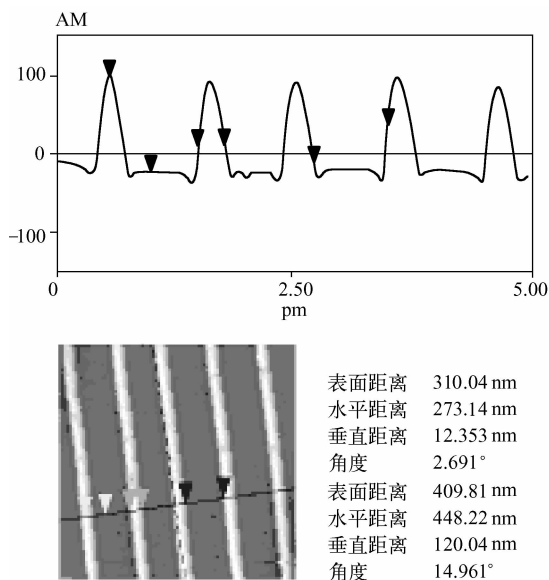


图 4-25 经过正交优化后的参数进行追加实验所得聚合物线条的 AFM 及高度测量图

## 4.5 石英模具室温压印 Hybrane

### 4.5.1 Hybrane 胶介绍

在纳米压印中，Hybrane 最突出的特点是玻璃转化温度 ( $T_g$ ) 很低，可达





-10℃ 左右，可以实现低温压印甚至室温压印。因此这里对 Hybrane 进行了压印研究。

“HYBRANE”由 DSM 公司提供，取名来自于“Highly Branched”，即高度交连，它与常规聚合物的区别如图 4-26 所示。

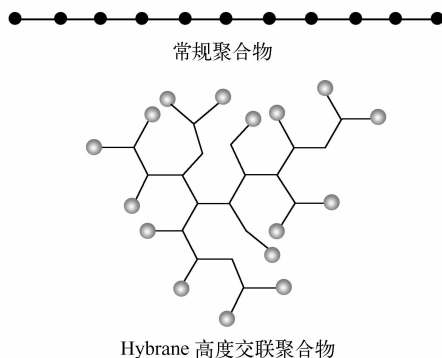


图 4-26 常规线性聚合物与 Hybrane 交联聚合物示意图

典型的 Hybrane 分子由三部分（见图 4-27）组成：构造模块（Building Blocks）、终端基团（End Groups）和支链元素（Branching Elements）。

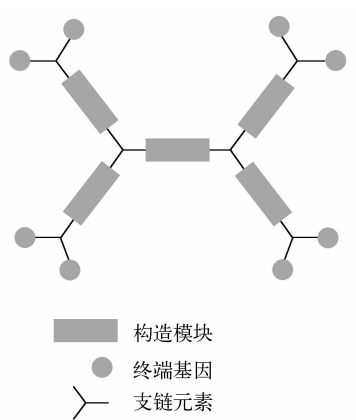


图 4-27 Hybrane 的构成

实验中采用的 Hybrane 其结构分子式如图 4-28 所示。

建筑模块是环己胺-1（cyclohexane-1），2-羧基酐 2-carboxylic anhydride，支



链元素是二异丙醇胺（diisopropanolamine）；终端基团平均每个分子有 4 个-OH，4 个硬酸酯盐酯。

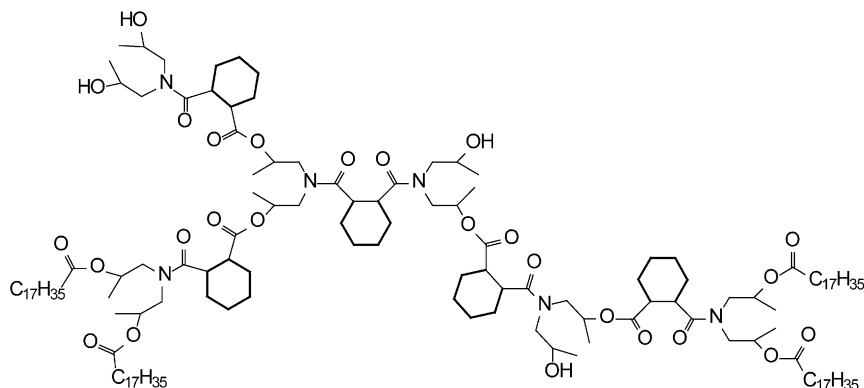


图 4-28 Hybrane 胶的结构分子式

## 4.5.2 Hybrane 胶的配置

Hybrane 胶溶液的配制是将 5g Hybrane 溶于 95g 的甲苯中形成 5% 的 Hybrane 甲苯溶液，然后用甩胶机甩胶。对不同转速 Hybrane 胶进行胶厚测量，先用丙酮插去边缘处部分胶，造成台阶，然后放入 40℃ 烘箱烘半小时，最后用台阶仪测量，多次测量取平均值，结果为 1000rpm（转每分钟）时胶厚平均值为 97.42nm（见表 4-10）；500rpm 时胶厚平均值为 169.37nm。可见，在选定的配比下，压印胶的黏度确定，在旋涂时间一定时，胶的厚度与旋胶的转速有非常大的关系，转速越大，压印胶的初始厚度越薄。因此可根据印章空腔的不同深度选择不同的旋胶转速。

表 4-10 1000rpm Hybrane 胶厚测量（单位：nm）

测量 1	97.5	测量 5	100.0
测量 2	96.0	测量 6	102.5
测量 3	95.5	平均值	97.42
测量 4	93.0	—	—



4.5.3 石英印章压印 Hybrane

石英印章采用全息曝光方式结合感应耦合等离子体刻蚀制备而成，其 1mm 上刻有 600 根线条，因此周期为  $1.67\mu\text{m}$ 。用石英印章压印 Hybrane 的参数是压印温度为室温，压印力 1000N，时间 300s。压印后得到的胶复制品 AFM 三维形貌如图 4-29 所示。

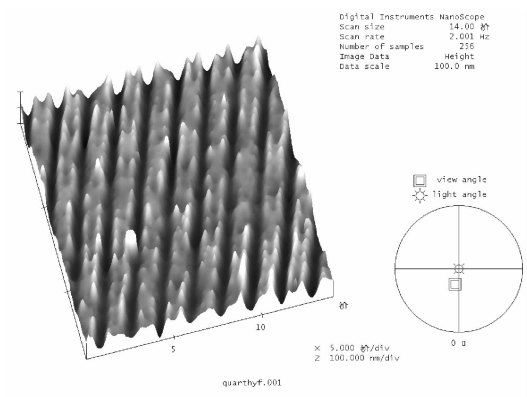


图 4-29 石英压印 Hybrane 的三维结构图

用 AFM 对胶复制品的线宽进行测量，结果如图 4-30 所示。其中凹槽宽度为

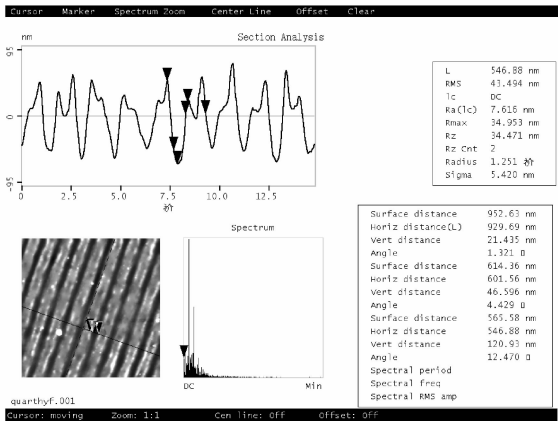


图 4-30 石英印章压印 Hybrane 的线条测量



601.56nm, 线条宽度为 929.69nm, 周期为  $1.53\mu\text{m}$ , 复制精度达到 91.62%, 周期与原来的模具非常接近。

## 4.6 复杂图案硅印章压印 SU-8

为了证明纳米压印能够同时实现在同一个衬底上微纳米图案的同时压印, 这里用 FIB 制备了含微纳米复杂图案的硅印章; SU-8 2000.1 是一种特制的纳米压印胶, 其  $T_g$  只有  $55^\circ\text{C}$ , 可在低温下进行压印, 因此采用这种组合进行研究。

### 4.6.1 硅印章制备

首先刻蚀印章标记, 目的是为了后续步骤中, 在厘米级的印章和复制品中寻找纳米图案提供标记, 方便寻找。选择标记图案为十字型, 首先制作掩模板, 然后用紫外曝光工艺在硅衬底的胶上形成胶的图案, 然后以胶为掩模, 在 RIE 中对硅进行刻蚀一定的深度。

去胶后, 用台阶仪测量, 刻蚀硅的深度范围为  $85.0 \sim 102.5\text{nm}$ , 平均值  $93.3\text{nm}$ , 与将要刻蚀的纳米图案深度  $100\text{nm}$  接近。

接下来就可以在标记旁制备微纳米图案。聚焦离子束设备型号为 Fei Quanta 200 3D。在十字标记内侧用聚焦离子束刻蚀微纳米图案, 包括曲线和奥运、世博标志等。实验中电流参数为  $10\text{pA}$ , 电压  $30\text{kV}$ 。

### 4.6.2 印章形貌

印章上分别制备了曲线图案和奥运、世博等复杂图案, 三维形貌如图 4-31 所示。

### 4.6.3 SU-8 胶的旋涂

SU-8 胶系列由美国 Microchem 公司生产, 是一种负性光刻胶, 广泛应用于厚胶工艺, 在微电子机械系统 (MEMS) 领域中得到大量应用。而 SU-8 2000.1 的特点是溶液非常稀, 可以用于纳米压印, 它最显著的特点是玻璃转化温度较低, 可以在低温下进行纳米压印。

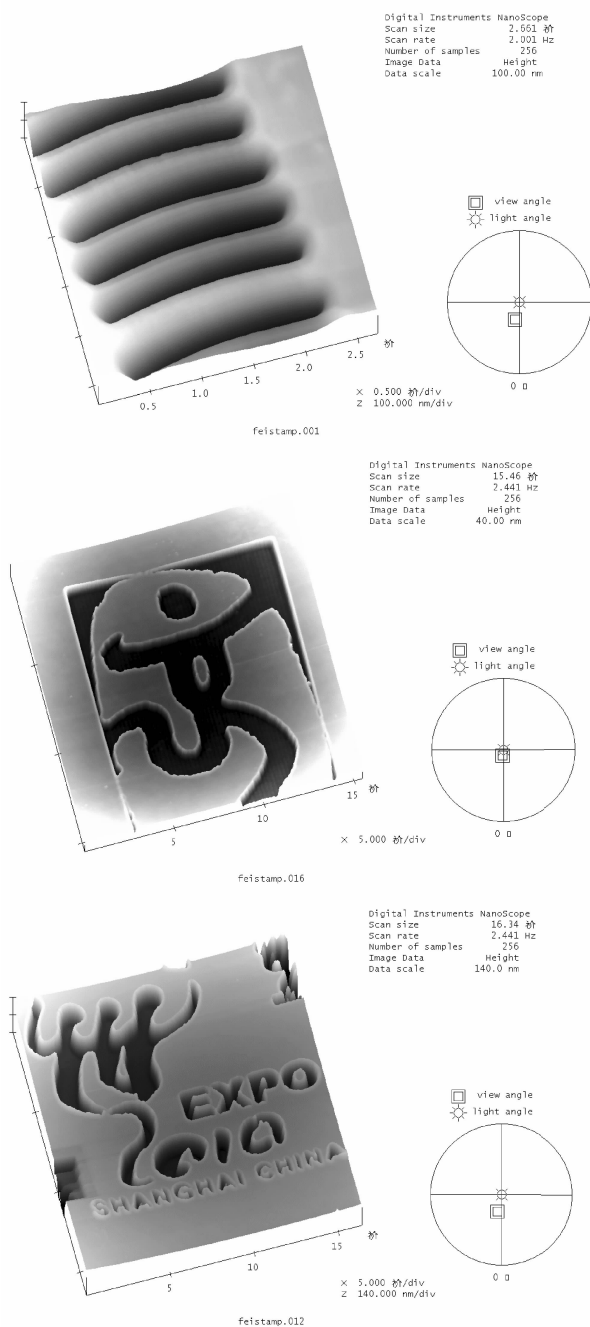


图 4-31 硅印章的曲线、奥运标记、世博标记的三维形貌

作者分别在 300rpm，500rpm 和 1000rpm 下进行了实验，旋涂后在热板上 60℃放置 1min 以去除溶剂并加强与衬底的结合。然后制作台阶并测量胶厚，结果如表 4-11 所示。从表中可见，由于 SU-8 胶溶液非常稀，因此转速不能太高，否则会导致旋涂的薄膜非常薄，容易导致印章损坏。

表 4-11 SU-8 旋涂厚度测量（单位：nm）

测 量 \ 转 速	300rpm	500rpm	1000rpm
1	217.5	147.5	70.0
2	167.5	127.5	62.5
3	242.5	125.0	55.5
4	202.5	120.5	67.5
5	170.0	133.5	68.0
平均值	200.0	130.8	64.7

在压印实验中，采用了 300rpm。实验中还发现 SU-8 胶在 300rpm 时有较好的自清洁作用，使印章没有粘连胶，甚至可以吸附以前黏附在印章上的杂质。

4.6.4 硅印章压印 SU-8

硅印章压印 SU-8 的压印参数为：压印温度 95℃，平均压力 500N，加压速度 0.4mm/min，持续时间 300s。

印章曲线及其对应的压印图形如图 4-32 所示。其中图 (a) 为印章，图 (b) 为胶 SU-8 图案。用 AFM 测量曲线线宽，并作对比，算出复制误差，见表 4-12。

表 4-12 硅印章压印 SU-8 2000.1 复制曲线标记对照表

	平均槽宽/线宽（nm）	平均深度/高度（nm）
印章	132.89	101.74
SU-8	131.51	82.01
复制误差	1.04%	19.39%

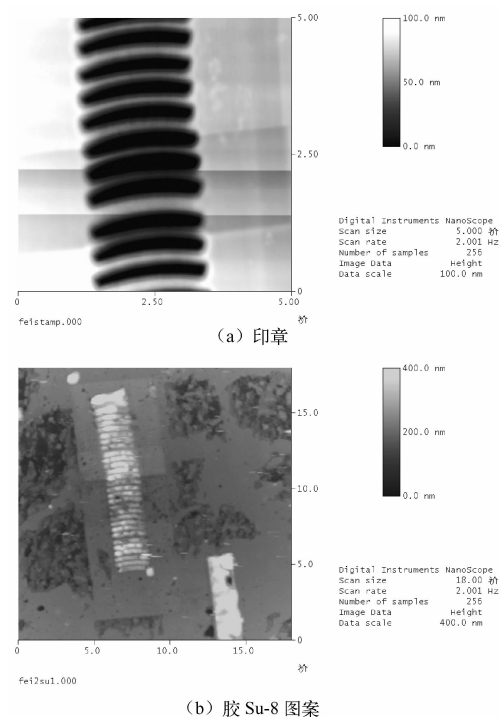


图 4-32 硅印章压印 SU-8 2000.1 曲线 AFM 图

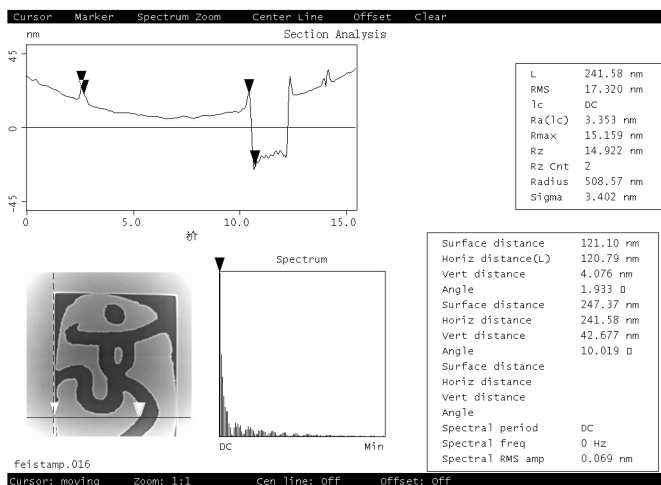
奥运会会徽标志最小线宽（以会徽中左边边框的线宽为测量基准）及深度对比如图 4-33 和表 4-13 所示。

表 4-13 硅印章压印 SU-8 2000.1 复制奥运标记特征尺寸对照表

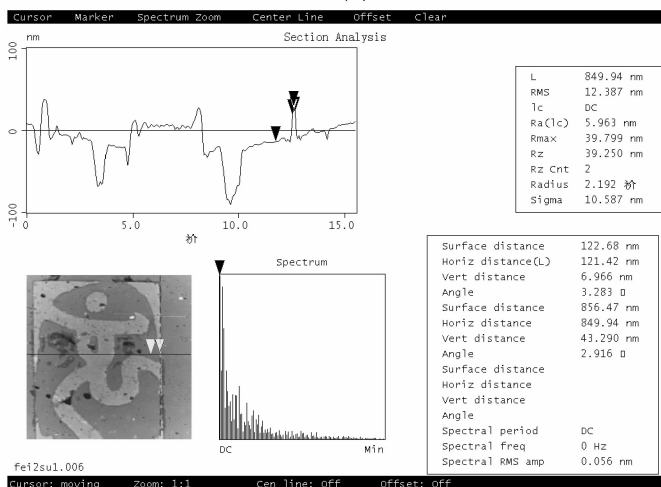
	极小槽宽/线宽 (nm)	对应深度/高度 (nm)
印章	120.79	42.68
SU-8	125.79	38.87
复制误差	4.14%	8.93%

世博标准图案前后对照图如图 4-34 所示。

选择字母 H 的左边一竖作为特征尺寸，分别测量印章和复制品竖条的线宽和深度，并计算复制误差，结果见表 4-14。



(a) 印章



(a) 复制结构

图 4-33 硅印章压印 SU-8 2000.1 奥运标记 AFM 图

表 4-14 硅印章压印 SU-8 2000.1 复制世博标记特征尺寸对照表

	极小槽宽/线宽 (nm)	对应深度/高度 (nm)
印章	127.65	111.92
SU-8	129.57	94.21
复制误差	1.50%	15.82%



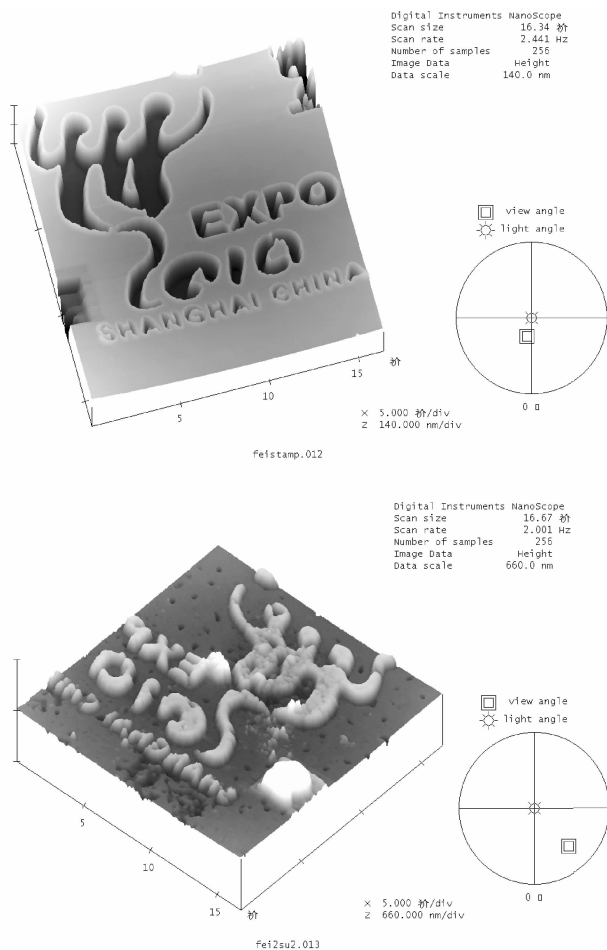


图 4-34 硅印章压印 SU-8 2000.1 世博 AFM 图，上图为印章，下图为复制结构

从以上分析可以看出，各种图案复制精度都很高，能够较完全同时复制 FIB 印章中的微纳米图案。从中可以发现图案越密越难复制，直线的复制精度高于曲线的复制精度，尺寸太小的图案容易形成缺陷。

## 4.7 后续转印图案

这里以铝线条印章压印 mr-I 9020 为例，对图案进行进一步的 RIE 刻蚀以去



除残留胶，并继续以凸出的胶线条为掩模，刻蚀硅，最终得到硅线条的结构。

### 4.7.1 残留胶厚度的计算

出于保护印章的目的，一般旋涂胶的厚度要高于印章中刻蚀图案的深度，这样在压印后就会在衬底上留下未被压印到底部的所谓残胶。为了进行后续图案转移，必须先用氧气进行 RIE 刻蚀去除残胶。对残胶厚度的确切计算，有助于把握氧气 RIE 刻蚀的时间。

铝线条印章压印胶后残留胶体示意图如图 4-35 所示。设  $x$  为残胶厚度，单位为 nm。

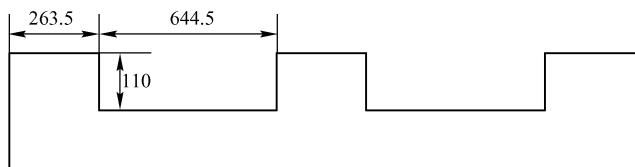


图 4-35 铝线条印章压印胶后残留胶体示意图（单位：nm）

根据胶压印前后胶的总量保持不变列出方程：

$$401 \times 263.5 \times (110 + x) + 644.5 \times x \times 400 = 401 \times 908 \times 200$$

其中，401 表示共有 401 个重复线条—间隔图案，图中只画了 3 个线条和 2 个凹槽间隔；263.5nm 和 644.5nm 分别为压印出的线条和间隔的 AFM 测量平均值；110nm 为 AFM 测量的胶线条平均高度值；200nm 为用台阶仪测量的未压印之前总的甩胶的胶厚。解出  $x = 168\text{nm}$ 。

### 4.7.2 O<sub>2</sub> 刻蚀速率计算

为测速率，用 O<sub>2</sub> RIE 刻蚀未压印前的胶 mr-I 9020，厚度 200nm，实验参数如下：

(1) 稳定步骤：O<sub>2</sub> 流量为 10sccm，工作气压为 20mTorr，射频功率为 1Watt，时间为 7s。

(2) 刻蚀胶步骤：O<sub>2</sub> 流量为 10sccm，工作气压为 20mTorr，射频功率为 1Watt，时间为 300s。



刻蚀过程的自偏压为 100V，以胶刻蚀时间为 307s 计算，在这样的条件下，刻蚀速率为：

$$200/307 = 0.65\text{nm/s}$$

可根据刻蚀速率选择刻蚀的时间，如 168nm 的残胶所需刻蚀时间约为 258s。

### 4.7.3 SF<sub>6</sub> 刻蚀速率对比计算

在硅片基地上旋涂 200nm 厚的 mr-I 9020 胶，擦去部分胶制作台阶后，使用 SF<sub>6</sub> RIE 进行刻蚀。刻蚀实验参数如下：

(1) 稳定步骤：SF<sub>6</sub> 流量为 10sccm，工作气压为 20mTorr，射频功率为 1Watt，时间为 10s。

(2) 刻蚀步骤：SF<sub>6</sub> 流量为 10sccm，工作气压为 20mTorr，射频功率为 1Watt，时间为 120s。

刻蚀过程中的自偏压为 89V。这时测量台阶厚度为 228.8nm；再用同样的参数刻蚀 10s + 120s 后，作为掩模的胶恰好完全刻蚀掉，再测台阶厚度为 338nm。据此：

刻蚀硅的速率为  $338/260 = 1.3\text{nm/s}$

刻蚀胶的速率为  $200/260 = 0.8\text{nm/s}$

刻蚀速率比为  $1.3/0.8 = 1.6:1$

### 4.7.4 双气体连续刻蚀法进行图案转移

先用氧气去除残胶，再用 SF<sub>6</sub> 刻硅。具体参数如下：

(1) 稳定步骤：O<sub>2</sub> 流量为 10sccm，工作气压为 20mTorr，射频功率为 1Watt，时间为 8s。

(2) 去除残胶步骤：O<sub>2</sub> 流量为 10sccm，工作气压为 20mTorr，射频功率为 1Watt，时间为 250s。

(3) 刻蚀硅步骤：SF<sub>6</sub> 流量为 10sccm，工作气压为 20mTorr，射频功率为 1Watt，时间为 600s。

在 AFM 下观察，得到的刻蚀图案如图 4-36 所示。

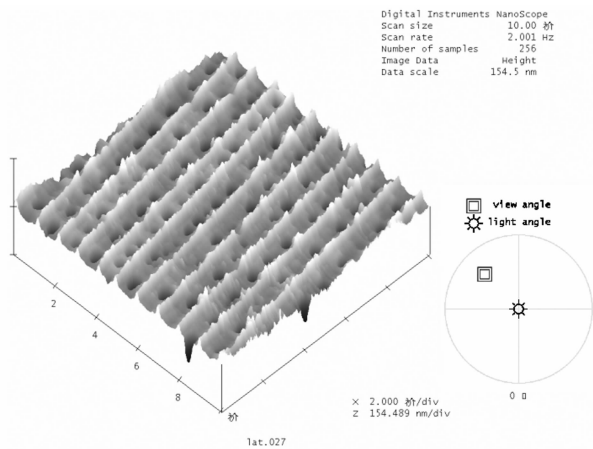


图 4-36 双气体 RIE 刻蚀纳米压印技术胶图案后得到的硅图案

将刻蚀结果与原来印章和压印出的胶线宽进行对比，发现转移到硅衬底上的图案复制精度也较高，如表 4-15 所示。

表 4-15 双气体刻蚀结果与印章和压印出的胶线宽对比

样 品	线宽 (nm)	复制精度与误差	百 分 比
印章	273.44	复制精度	85.72
mr-I 9020 胶	272.23	复制误差	14.28
RIE 刻蚀硅图案	234.38		

## 4.7.5 单一气体刻蚀法进行图案转移

实验中还可以直接用  $\text{SF}_6$ ，先用它刻蚀残留胶再刻蚀衬底的硅，对胶的刻蚀主要基于 RIE 的物理刻蚀作用，而刻硅时是基于 RIE 的化学刻蚀作用。这种方法的优点是不需要换气，简化了实验步骤。具体参数如下：

(1) 稳定步骤： $\text{SF}_6$  流量为 10sccm，工作气压为 20mTorr，射频功率为 1Watt，时间为 10s。

(2) 刻蚀步骤： $\text{SF}_6$  流量为 10sccm，工作气压为 20mTorr，射频功率为 1Watt，时间为 700s。

RIE 刻蚀时建立的自偏压为 81V，在 AFM 下观察，得到如图 4-37 的图案。

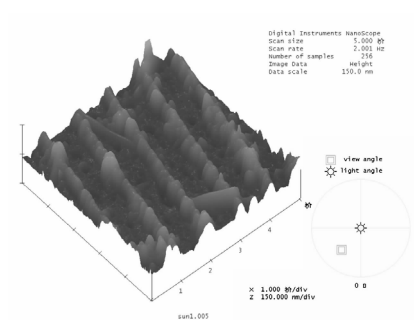


图 4-37 单气体 RIE 刻蚀纳米压印技术胶图案后得到的硅图案

将刻蚀结果与原来印章和压印出的胶线宽进行对比，如表 4-16 所示。

表 4-16 单气体刻蚀结果与印章和压印出的胶线宽对比

样 品	线宽 (nm)	复制精度与误差	百 分 比
印章	273.44	复制精度	92.86
mr-I 9020 胶	272.23	复制误差	7.14
RIE 刻蚀硅图案	253.91		

因此可以得出结论，用单气体刻蚀同样可以达到较高的复制精度。

## 第 5 章 纳米压印理论

目前关于纳米压印的理论分析相对较少，这方面研究相对较多的是 Scheer 小组。Scheer 和其同事主攻高温压印光刻，主要研究热压印下压印图案的基本原理，他们发现工艺受限于聚合物的输运<sup>[184,185]</sup>，100bar 左右的压力和高于聚合物玻璃转化温度 90℃ 以上的温度比较适合于材料移动。根据理论研究他们得出结论：规则的重复图案和阳性区域是纳米压印图案化技术的理想选择。本章从聚合物的流变机理和聚合物的黏度和玻璃转换温度等基本理论入手，讨论了压印胶的流变行为，随后论述了纳米压印填充时间和有效压强等理论并分析了对纳米压印的影响，最后介绍了纳米压印理论的研究进展。

### 5.1 聚合物流变机理

纳米压印的基本原理是聚合物在高温下流动变形，因此研究聚合物在高温下的流变行为对于压印工艺参数的把握和提高复制的精度具有重要的意义。

流动是液体材料的属性，而变形是固体材料的属性。液体流动时，表现出黏性行为，其形变不可恢复并耗散能量；而固体变形时，表现出弹性行为，形变能够恢复且形变时储存能量，恢复时还原能量。聚合物熔体既能流动，又能变形，既有黏性，又有弹性，变形中有黏性损耗，流动时有弹性记忆效应，黏弹性结合，流变性并存<sup>[186~188]</sup>。

高聚物熔体在外力或外力矩作用下，表现出既非胡克弹性体，又非牛顿黏流体的奇异流变性质。其力学响应十分复杂，且这些响应与多种内外因素相关，主要包括高分子材料的结构、形态、组分、温度、压力、时间及外部作用力的性质、大小及作用速率等。

按经典弹性理论，在极限应力范围内，各向同性的理想弹性固体的形变为瞬时发生的可逆形变。形变量一般很小，应力与应变呈线性关系，服从 Hooke 定



律, Hooke 定律记为:

$$\sigma = E\gamma \quad (5.1)$$

式中,  $\gamma$  为拉伸应变,  $E$  为 Yang 氏模量,  $\sigma$  为应力。

按经典流体力学理论, 不可压缩理想液体的流动为纯黏性流动, 在很小的切应力作用下, 流动立即发生, 外力释去后, 流动立即停止。切变速率不大时, 切应力与切变速率呈线性关系, 遵循 Newton 黏性定律, Newton 黏性定律表述为:

$$\sigma = \eta_0 \frac{d\gamma}{dt} \quad (5.2)$$

式中,  $\frac{d\gamma}{dt}$  为剪切速率,  $\eta_0$  为 Newton 黏度。

高聚物流体流动时, 实际表现出的性质比上述复杂得多。一是体系受外力作用后, 既有黏性流动, 又有高弹形变, 体系兼有液、固双重性质。外力释去时, 仅弹性形变部分可以恢复, 而黏性流动造成的永久形变不能恢复。二是高聚物流动中表现出的黏弹性, 偏离由 Hooke 定律和 Newton 黏性定律所描写的线性规律, 模量和黏度均强烈地依赖于外界的因素, 而不是恒定的常数。在纳米压印中要重点考虑黏度这一概念。

纳米压印中, 聚合物的黏度直接影响到聚合物的流动性能, 低黏度的聚合物有利于迅速填充到模具的空腔中。影响黏度的因素很多, 主要是温度的影响。由于温度是分子无规则热运动激烈程度的反映, 而分子间的相互作用, 如内摩擦、扩散、分子链取向、缠结等, 直接影响着黏度的大小。

聚合物在加工中常用到三个温度概念, 分别是玻璃化温度  $T_g$ 、融化温度  $T_m$  和流动温度  $T_f$ 。 $T_g$  指无定型聚合物 (包括结晶型聚合物中的非结晶部分) 由玻璃态向高弹态或者由后者向前者的转变温度, 它是无定型聚合物大分子链段自由运动的最低温度, 也是制品工作温度的上限。 $T_m$  对于结晶型聚合物, 指大分子链结构的三维远程有序态转变为无序黏流态的温度, 也称熔点, 它是结晶型聚合物成型加工温度的下限。 $T_f$  指无定型聚合物由高弹态转变为黏流态的温度, 它是无定型塑料加工温度的下限。

因为热压印需要加热到聚合物  $T_g$  以上, 有必要对聚合物  $T_g$  前后的形变行为进行研究。可分为三个阶段:

(1) 当温度低于  $T_g$  时, 聚合物为玻璃态, 主要的形变来自原子距离的延长, 形变很小而且是理想弹性的, 这时杨氏模量几乎为常数。

(2) 当温度刚高于  $T_g$  时, 聚合物局部链段开始运动, 杨氏模量降低好几个



数量级，但整个链段仍处于固定状态。此时聚合物处于橡胶弹性状态，局部链片段的运动导致相对较大的形变，但压力释放后形变仍然可以恢复。

(3) 当温度继续升高，杨氏模量和黏度都大为降低，聚合物成为黏性流体态，整个链段通过滑动开始移动，此时的形变不可恢复，是纳米压印技术的理想温度区间。根据经验，压印温度比压印聚合物的  $T_g$  高  $70^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$  较为理想<sup>[130]</sup>。

在温度远高于  $T_g$  和  $T_m$  时，高聚物熔体的黏度与温度的关系可用 Arrhenius 方程很好地描述。

$$\eta_0(T) = K e^{\frac{E_0}{RT}} \quad (5.3)$$

式中， $\eta_0(T)$  为温度  $T$  时的零切黏度； $K$  为材料常数； $R$  为气体常数； $E_0$  为黏流活化能。

由上式可知，温度升高，材料黏度下降。原因是温度上升导致分子无规则热运动加剧，分子间距增大，较多的能量使材料内部形成更多的自由体积，因而材料内部的链段更容易活动。

由于在热压印中，聚合物必须加热到玻璃化温度  $T_g$  以上时聚合物才能流动，因此  $T_g$  是压印实验中的一个重要指标。从分子运动的角度看，它是链段开始“冻结”的温度，因此凡是导致链段的活动能力增加的因素均使  $T_g$  下降，而导致链段活动能力下降的因素均使  $T_g$  上升。

在  $T_g$  以下时，链段运动被冻结，空穴的尺寸和分布基本不变。即  $T_g$  以下，高聚物体积随温度升高而发生的膨胀是由于固有体积的膨胀；在  $T_g$  以上时，链段运动被激发，高聚物体积随温度升高而发生的膨胀就包括两部分：固有体积的膨胀和自由体积的膨胀。

影响  $T_g$  的主要因素有分子量、增塑剂和实验条件等。

分子量对  $T_g$  的影响可用下式表示：

$$T_g = T_g(\infty) - \frac{K}{M} \quad (5.4)$$

式中， $T_g(\infty)$  分子量为无穷大时的玻璃化温度， $K$  为每一种聚合物的特征常数， $M$  为分子量。当分子量较低时， $T_g$  随分子量增加而增加；当分子量达到某一临界值时， $T_g \rightarrow T_g(\infty)$ ，不再随分子量改变。

一般增塑剂分子与高分子具有较强的亲和力，会使链分子间作用减弱（屏蔽效应），同时，增塑剂分子小，活动能力强，可提供链段运动的空间，因此  $T_g$  下降，流动温度  $T_f$  也会降低，因而加入增塑剂后可以降低成型温度，并可改善制品的耐寒性。





外界条件对  $T_g$  的影响分为温度和外力。升温速率（降温速率）：升温（降温）速率越快，测得的  $T_g$  越高。单向外力促使链段运动，使  $T_g$  降低。

聚合物的黏度除了和温度有关外，还和分子量和支化情况有关。分子量  $M$  大，分子链越长，链段数越多，要这么多的链段协同起来朝一个方向运动相对来说要难些。此外，分子链越长，分子间发生缠结作用的概率越大，从而流动阻力增大，黏度增加。也就是说黏度随着分子量的降低而减少，低分子量的聚合物可以在较低的温度、压力下压印或者用更短的压印时间完成压印。但是分子量也不是越低越好，太低的分子量必然使聚合物中缺少必要的连接结构，从而导致聚合物力学性能变差，使得脱模时产生压印聚合物结构的断裂。所以，必须选择合适的玻璃转化温度和分子量的聚合物。分子链短支化时，相当于自由体积增大，流动空间增大，从而黏度减小；长支化时，相当长链分子增多，易缠结，从而黏度增加。因此聚合物材料的流变性质与分子结构参数关系密切，充分认识并理解它们之间的相关性，对于高分子材料的设计和加工具有重要的指导作用，在压印中应优先选择分子量小、短支化的胶进行实验。

除了黏度对热压印产生影响外，聚合物在受外力作用时的流变行为同样值得关注。

当高聚物熔体被挤压时，如果挤压速率（或应力）过高，超过某一临界剪切速率（或临界剪切应力），就容易出现弹性湍流，导致流动不稳定，聚合物表面粗糙，在表面形成缺陷。这种现象也是高聚物熔体弹性行为的典型表现，这种现象影响着高聚物加工的质量和产率的提高。因此，在模压时应避免模压速率过高和压应力过高，从而减少缺陷的产生。

## 5.2 压印胶的流动行为

当结构变得更小、模具图案变得更复杂时，理解模压和脱模过程中聚合物薄膜的流动行为就变得非常重要了。在模压聚合物材料时应该考虑材料的运输和印章的几何形状。文献[184, 189]主要分析了热压中聚合物薄膜的流动行为。使用不同的压印系统和工艺条件，研究了热压中聚合物的黏弹性对图案复制精度的影响。在研究范围内聚合物是高黏性的液体，研究表明聚合物的流动在微米尺度图形复制方面是限制因素，但不对纳米结构造成不利影响。这可用流体动力学来解释。文献中讨论了两种不同的填充机制，定义可靠的压印条件（压力、温度、时



间) 特别重要, 且必须理解聚合物的流动行为。聚合物的厚度越小, 就越难得到材料的充分流动。发现大图案的完全填充要比小图案困难得多。他们实验的胶采用 PMMA (来自 Polyscience, 350k 平均分子量,  $T_g = 105^\circ\text{C}$ )。

聚合物在温度高于它们的  $T_g$  时处于液态, 但具有高黏性。通常在外力作用下, 它们同时作出三种反应: ①它们立即作出弹性形变; ②在典型的弓豫时间内经历弹性形变——蠕变行为; ③根据它们的黏性在一定时间内流动。后者属于塑性形变, 它不可恢复, 这是热纳米压印中所追求的聚合物变形。弛豫时间和黏度取决于聚合物的温度, 随着温度的上升而下降。另外, 还有一个所谓的剪切变小效应, 即在高剪切力作用下, 黏度可进一步减少, 这导致聚合物成为非牛顿液体, 它的黏度由剪切力决定。由于弹性和塑性效应叠加在一起, 整个情形是复杂的, 各自的时间尺度也取决于温度。这由 Williams 等报道的 WLF 方程<sup>[190]</sup>中的时间—温度关系描述。根据这个方程, 如黏度或弛豫时间的比与温度成指数关系:

$$\log(\tau/\tau_0) = \log(\eta/\eta_0) = (C_1(T - T_0))/(C_2 + (T - T_0)) \quad (5.5)$$

这里  $\tau$  是聚合物反应的时间常数,  $\eta$  是黏度,  $T$  是绝对温度, 下标 0 是在参考温度时的相应值。当  $T_0 = T_g$  时, 常数取值  $C_1 = 17.44$ ,  $C_2 = 51.6\text{K}$ 。

对于热纳米压印, 这意味着当温度被限制取低值时, 压印时间就要增加; 当要求快速压印时, 就必须选择较高的温度。由于式 5.5 中的指数关系, 温度的上升比时间的增加更有效。在温度高于  $T_g 100^\circ\text{C}$  时, 温度每改变  $10^\circ\text{C}$ , 就会导致黏度或反应时间改变一个数量级。在较低温度时, 因子更高。当发生剪切变小效应时, 外加的压力将帮助聚合物的流动。

即使在压印时聚合物已经完全填充印章腔体, 当去除印章后, 压印出的聚合物深度比印章的高度仍然要小。这是在凸起的印章区域下弹性回复力的增加所导致的。由于许多热压系统非常简单, 并不允许快速地冷却, 弹性回复效应常常不被注意, 还没有与纳米压印技术联系起来进行研究。但在压印大图案时它表现突出, 而在占主要部分的复制小图案的研究中, 它往往没有被观察到。

流动由黏度参数表征, 黏度参数是所加压力和由此导致的黏度梯度间的比例因子。所以, 在给定的压力或压强下, 低黏度会导致较高的流动梯度。要考虑的最坏情形便是牛顿行为, 这时不会发生剪切变小, 即所谓的“零剪切限制”。

在聚合物理论中, 黏度是由 Vogel-Fulcher 定理来描述的:

$$\eta = \eta_c \exp(T_A / (T - T_{VF})) \quad (5.6)$$

黏度从玻璃化温度开始下降, 这里  $\eta_c$  是比例因子,  $T_A$  是反应温度,  $T_{VF}$  是

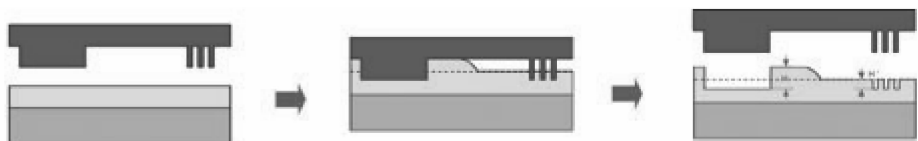


Vogel-Fulcher温度，它平均比  $T_g$  小  $50^\circ\text{C}$ 。这个黏度关系满足 WLF 方程式 (5.5)。理论上，通过式 (5.6) 预测特定温度下的黏度是有可能的。实际上，黏度比是从 WLF 方程式 (5.5) 推导出来的，因为  $\eta_e$  是纯粹的理论常数，只能外推，从消失激活能时的黏度得到；对不同的聚合物， $T_{VF}$  的变化范围是低于  $T_g$   $30\text{K} \sim 70\text{K}$ ；必须知道  $T_A$  的值。而且，所有聚合物在各自的玻璃化温度时大约具有相同数量级的黏度，即  $10^{12}\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。这是聚合物能达到的最高值，因为低于  $T_g$ ，它的行为变得完全弹性。在高于  $T_g$   $100\text{K}$  时，黏度下降 11 个数量级，根据式 (5.5) 计算结果为  $10\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

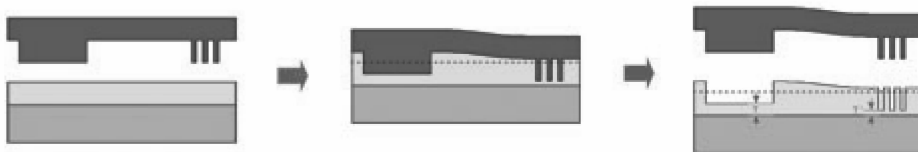
把压印时的聚合物作为非压缩牛顿液体，它的特点是零剪切黏度  $\eta$ ，此时假设一个圆形的未图案化的印章，根据流体动力学理论可以推导出有效压力  $p_{\text{eff}}$ ，实际聚合物高度  $h(t)$ ，印章半径  $R$  和垂直压印速度  $v(t)$  间的关系<sup>[184,191]</sup>：

$$v(t) \approx (p_{\text{eff}} h(t)^3) / (\eta R^2) \quad (5.7)$$

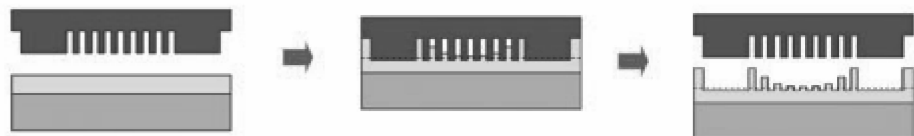
由于纳米压印是基于聚合物在压力下填充印章空腔完成，如果印章结构较为复杂，复制的效果会受到影响。如印章上较大的结构往往需要较多的聚合物来填充使得短时间内难以完全填充；再如较密的结构可能会因为缺少聚合物来填充<sup>[68,184,192~194]</sup>。图 5-1 给出了几种可能的压印不完全的情况：其中图(a)是由于空腔太大，在合理的压印时间内不完全填充的情况；(b)是施加较大压力的情形，



(a) 由于空腔太大，在合理的压印时间内不完全填充的情况



(b) 纳米结构压入聚合物的深度要大于大尺寸压入的深度，使得残留厚度不一致



(c) 中间的纳米结构没能完成复制

图 5-1 复杂印章情况下的几种压印缺陷



虽然在大压力作用下大尺寸和纳米尺寸的图案都能被复制,但是由于印章弯曲,纳米结构压入聚合物的深度要大于大尺寸压入的深度,使得残留厚度不一致,很难选择合适的 RIE 参数去除残留聚合物;(c)是中间的纳米结构没能完成复制的情况。复杂的图案往往会使印章上凹陷区域变得不规则,该图即是临近大尺寸的纳米图案没有得到很好的复制,这是因为被移位的聚合物不能及时到达中央的纳米图案区域<sup>[68]</sup>。

## 5.3 纳米压印填充时间的理论计算

研究纳米压印的一个核心问题是如何让聚合物在最短的时间内完全填充印章的腔体,因此纳米压印填充时间的计算是提高纳米压印工艺效率的有效途径。

根据流体动力学 R. B. Bird、L. J. Heyderman 等人的理论<sup>[195,196]</sup>可以估算出胶填充印章时间的理论公式,用  $t_f$  表示填充腔体所需的时间,这个时间为填充腔体开口宽度  $W_2$ 、底部宽度  $W_1$ ,印章图案间隔宽度  $S$  所用的时间。这个理论可以用于表面为长沟槽状的印章系统,且印章的长度比腔体的深度和胶的厚度要大很多。

假定液体是纯黏性的,聚合物的融化是不可压缩的,  $S \gg h(t)$ , 其中,  $h(t)$  表示聚合物的厚度随时间的变化,得到聚合物填充完印章腔体所需时间。

$$t_f = \eta_0 S^2 \frac{1}{2p} \left( \frac{1}{h_f^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \quad (5.8)$$

其中,  $\eta_0$  为聚合物的黏度,  $h_f$  为最终聚合物的厚度,  $h_0$  为初始聚合物的厚度,  $S$  为印章图案之间的间隔宽度,  $D$  为空腔的高度,  $p$  为压印力。

这里对 FIB 印章压印时的填充时间作一分析。FIB 刻蚀的一个缺点是如果被溅射的物质是不挥发的,容易产生再淀积现象,从而降低刻蚀效率,并且挥发出来的物质会再沉积到刻蚀沟槽的底部。利用气体注入系统将反应气体喷到样品表面的刻蚀区域,促使气体与刻蚀区样品进行化学反应,反应产物被真空泵抽走的增强刻蚀方法可以部分解决这个问题。但仍然会有残留的沉积物质,这样就会在印章中出现开口大、底部小的类似 U 型槽的结构。将这种结构理想化,把沟槽抽象成底部宽度  $W_1$ 、开口宽度  $W_2$  的梯形来处理,得到 FIB 印章压印聚合物的模型,如图 5-2 所示。

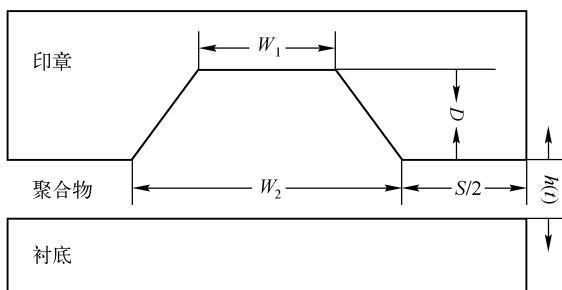


图 5-2 FIB 刻蚀印章压印聚合物的模型

因为聚合物在高温下被挤压最后填充到印章腔体中，所以聚合物的厚度是不断减少的，经计算，得到最终聚合物的厚度遵循如下公式：

$$h_f = h_0 - \frac{(W_1 + W_2)D}{2S} \quad (5.9)$$

将  $h_f$  代入 (5.8) 式得到 FIB 印章压印聚合物的填充时间为：

$$t_f = \frac{\eta_0 S^2 [4h_0 DS(W_1 + W_2) - D^2(W_1 + W_2)^2]}{2ph_0^2 [2Sh_0 - (W_1 + W_2)D]^2} \quad (5.10)$$

根据式 (5.10) 可以知道为了减少填充时间，提高效率，可以采用如图 5-2 的方法：

(1) 减少聚合物的黏度。减少聚合物黏度可以通过选择分子量小的聚合物进行压印，聚合物一旦选定还可以通过在压印时增加压印的温度来实现。但温度不能过高，否则会增加热循环的时间，导致效率变低。

(2) 增加压印的压力。增加压力可以在压印时加速聚合物的流动。同样压力不能太大，否则会导致印章的损伤。

(3) 增加甩胶的厚度。增加甩胶的厚度可以通过在衬底旋涂聚合物时用较低的旋转速度来实现。旋涂厚胶的另一个好处是压印时印章有较好的缓冲，可以延长印章的寿命。对于要进行后续图案转移的工艺来说，因为压印后要用 RIE 去除留在衬底上的残留胶，所以胶的厚度不能太大。因此，应根据刻蚀印章的深度来选择胶的合适厚度，一般稍高于印章刻蚀的深度。

## 5.4 有效压强的理论分析及提高印章寿命的新方法

纳米压印中一个突出的问题是如何提高印章的寿命。经过多次压印后，尤



其是热纳米压印后，印章不可避免地受到一定程度的物理损伤，压印多次后会直接导致印章的损坏。如果能提高印章的寿命，将会极大地促进纳米压印的应用。

仔细分析压印的过程，Scheer 等<sup>[184]</sup>提出了有效压强的概念。所谓有效压强指的是在压印过程中外加压力除以印章凸起部分与聚合物接触部分的面积，而并非通常意义上所加载在印章表面上的外压强。三维印章压印聚合物的具体填充过程如图 5-3 所示。图中的印章具有不同宽度的凸起图案和凹陷图案，分别将各部分的表面积定为  $a$ ， $2a$ ， $4a$ 。图中：(a) 为刚开始压印时的状况；(b) 为压

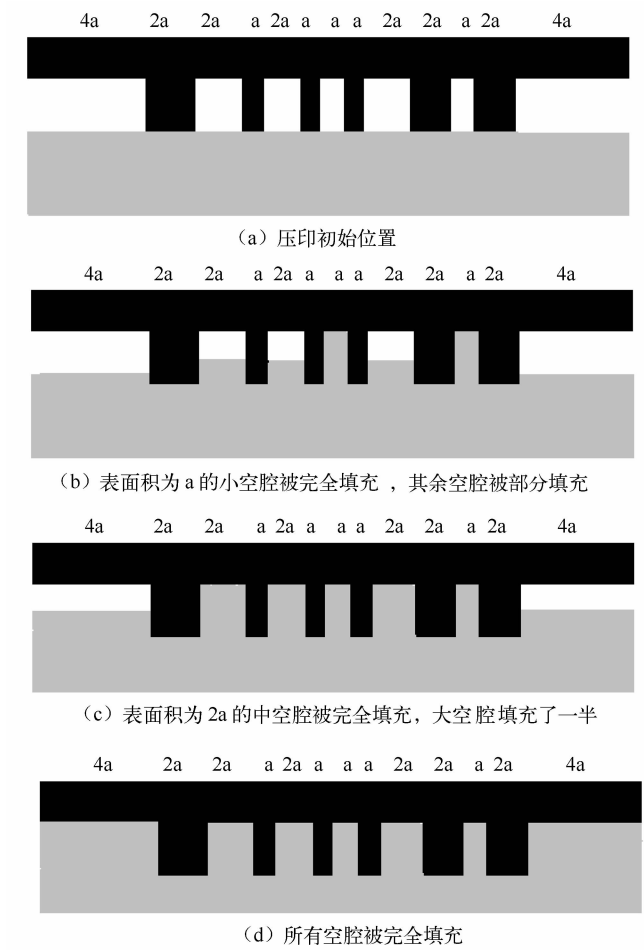


图 5-3 三维印章压印聚合物填充过程示意图



印开始后首先填充面积为  $a$  的区域, 而面积为  $2a$  的区域聚合物则大概填充了一半的深度, 面积为  $4a$  的区域只大概填充了四分之一的深度; (c) 表示随着压印的继续, 面积为  $2a$  的区域也被聚合物完全填充, 面积为  $4a$  的区域只大概填充了一半的深度; (d) 表示最终所有的腔体完全被填充。

图 5-3(b) 中的实际外压力加载的聚合物表面积比 (a) 中增加了 2 个面积为  $a$  的区域; 随着压印的继续, (c) 的实际接触面积比 (b) 又增加了 3 个  $2a$  区域的表面积。分别用  $p_{\text{eff1}}$ ,  $p_{\text{eff2}}$ ,  $p_{\text{eff3}}$  表示压印过程 3 个阶段的有效压强,  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  表示所加的外压力, 则:

$$p_{\text{eff1}} = \frac{f_1}{2a + a + a + a + 2a + 2a} = \frac{f_1}{9a} \quad (5.11)$$

$$p_{\text{eff2}} = \frac{f_2}{9a + a + a} = \frac{f_2}{11a} \quad (5.12)$$

$$p_{\text{eff3}} = \frac{f_3}{11a + 2a + 2a + 2a} = \frac{f_3}{17a} \quad (5.13)$$

由于压印过程中实际起作用的是有效压强, 从式 5.11 ~ 5.13 可以看出, 为了维持压印所需的有效压强, 所施加的外压力  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  可以不同, 不需要一开始就加很大的外压力。假设所需的有效压强为  $p_{\text{eff0}} = f_0/a$ , 那么可以取  $f_1 = 9f_0$ ,  $f_2 = 11f_0$ ,  $f_3 = 17f_0$ 。因此可以采用梯度压力法来缓解对印章的压力损伤, 即一开始设置的外压力较小, 随着压印过程的进行再按一定的梯度来逐步提高压力。根据印章上图案的不同设置不同的加力梯度等级, 这样可以有效地降低加在印章上的平均压力, 从而提高印章的寿命。

从上述公式中还可以看出特征尺寸图形越小, 实际印章凸起部位与聚合物接触的表面积就越小, 有效压强就越大, 所需加的实际外压力就越小。如果保持外压力不变, 图案越小得到的实际压强就越大, 压印的速度就越快, 压印时间就越短。

## 5.5 纳米压印理论的最新研究进展

理论离不开实际, 纳米压印理论研究离不开实验的辅助和验证, 最近纳米压印理论研究的一个趋势是借助于实验来辅助分析纳米压印的相关理论。文献 [197] 从实验的角度来辅助分析聚合物的流变机理。他们借助于水溶性的聚乙烯醇 (Poly Vinyl Alcohol, PVA) 进行压印来观察纳米压印后胶体在印章中所呈现



的图案结构。具体的工艺流程图如图 5-4 所示。其中(a)约  $3\mu\text{m}$  厚的 PVA 旋涂到衬底上,(b)纳米压印技术胶旋涂到 PVA 上,(c)进行纳米压印技术,(d)压印后不脱模,而是一起浸入水中以溶解掉 PVA,(e)最后得到压印胶填充好的模具。通过这种方法可以对不同纳米压印方法压印后胶的填充图案进行横截面观察。

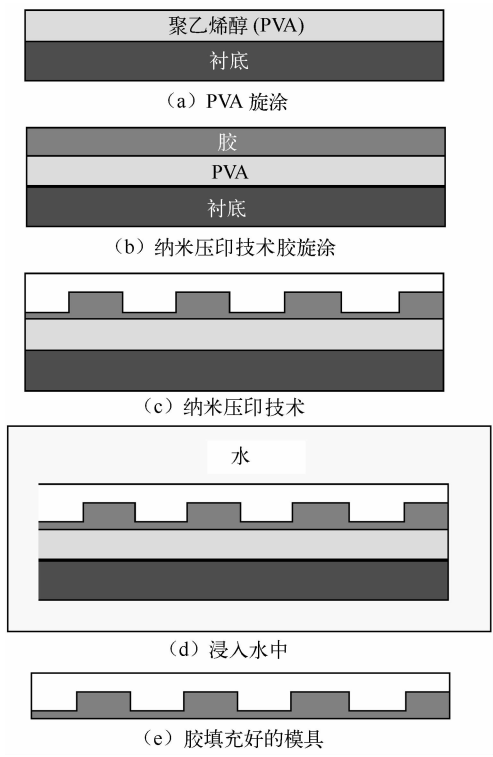


图 5-4 可观察压印胶填充模具横截面的工艺流程

也有学者提出用实验的方法来观察胶的填充行为,如 Jun Taniguchi 研究小组<sup>[198]</sup>采用中空模具进行观察紫外纳米压印时胶的填充行为,采用中空结构的模具有利于消除气泡的影响。研究表明紫外压印时胶的填充行为由模具图案间的毛细力决定,而毛细力取决于模具图案结构、表面情况和胶的黏性等。

对纳米压印缺陷的分析也离不开实验。文献[78]将 8 英寸的印章完全图案化,其上图形大小范围为  $250\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ 。文献分析了缺陷的类型:空气、空位、残留溶剂。文中分析认为一些缺陷是由于 Saffman-Taylor 不稳定性造成的,



而毛细力和模具变形则会导致花状缺陷。

花状缺陷出现在没有图形的印章压印对应区域，如图 5-5 所示。而第二类缺陷则主要对应于高密度图案区域，它们看上去像沟道，即被破坏或未填充的图案。据分析，这些缺陷与真空度和残留溶剂有关，如图 5-6 所示。

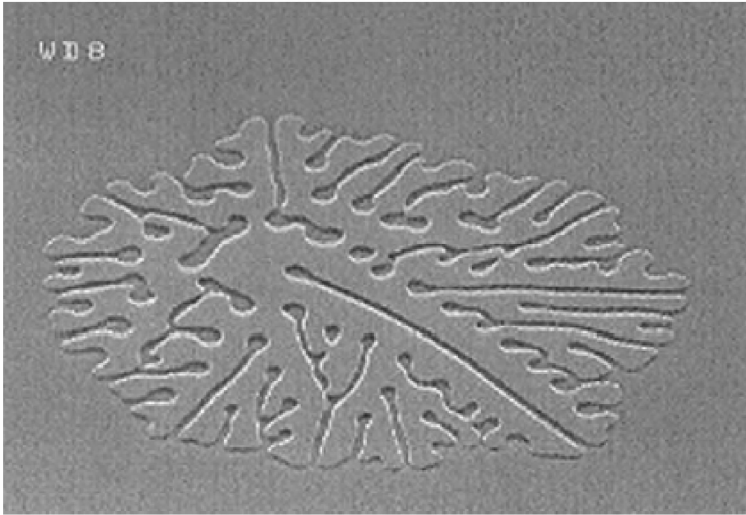


图 5-5 纳米压印中产生的花状缺陷

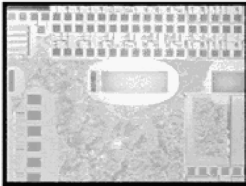
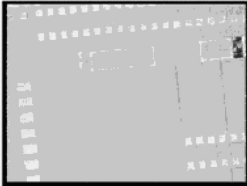
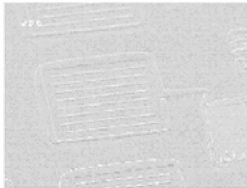
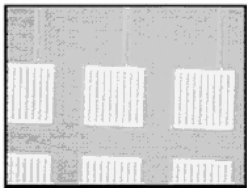
	有溶剂	无溶剂
腔体中有空气		
腔体处于真空		

图 5-6 纳米压印中高密度图案区对应的缺陷



此外，Gourgon 等研究了印章图案均匀性和印章弯曲之间的关系<sup>[199,200]</sup>，他们的结论是填充密集图案容易在局部形成应力，相对孤立图案压印的速度有所降低。Graham L W Cross<sup>[201]</sup>概括了通过力学形变来形成纳米结构的理论机制。

## 第 6 章 纳米压印仿真

对纳米压印仿真的相关研究不多，一般主要采用分子动力学方法对纳米压印的相关工艺进行仿真模拟，也有少数学者采用有限元分析方法进行仿真。本章首先介绍用分子动力学方法选择印章抗黏连层材料，然后给出了用分子动力学方法对纳米压印工艺过程的模拟分析，最后介绍了一些其他纳米压印仿真的研究成果。

### 6.1 印章抗粘连层材料的选择

#### 6.1.1 分子动力学方法与原理

计算机仿真既可提供大量的精确数据和一般化信息，也能预测事物发展的趋势。有些实际问题可以精确求解，有些问题只能近似求解。计算机仿真可为某些问题（如统计力学）提供精确解答起到非常重要的作用，否则这些问题只能近似求解，或者很难求解。计算机仿真提供了一条从系统的微观细节探索实验过程宏观特性的捷径。在极温极压条件下很难或者根本无法进行的某些实验（如核反应），利用计算机仿真却比较容易做到。在这个意义上说，计算机仿真是对理论的测试<sup>[202,203]</sup>。

经典的计算机分子模拟方法可分为两类，即 Monte Carlo 方法（简称 MC）和分子动力学模拟方法（Molecular Dynamics, MD）。MD 模拟的优点在于它除了可用于热力学性质的研究外，还可用于与时间有关的过程、现象和性质的研究。因而，MD 模拟是一种更有力的工具，也更加适合于纳米压印相关的仿真。

分子动力学的基本思想是：将系统中每个原子都视为遵守牛顿第二定律的经典粒子，通过求解数值的积分运动方程式，来解析许多原子的运动轨迹，这些轨迹表明了系统内所有原子的位置、速度以及体系能量随时间发生变化的情况，它



的基本假说是无限时间平均等于系综平均或对整个构型空间的积分。

从量子力学出发的第一性原理通过求解电子薛定谔方程是当前描述原子间作用最为有效的一种方法，但受计算机速度的限制，该方法难以对大体系进行计算。经验势不涉及解薛定谔方程，因而比较简单，对许多固体，特别是金属和合金中的问题能进行很好的描述，在材料模拟中得到了广泛的应用。分子动力学模拟不仅能得到原子的运动轨迹，还能像做实验一样进行各种观察。对于平衡系统，可以利用分子动力学模拟做适当的时间平均来计算各个物理量的统计平均值；对于非平衡系统，发生在一个分子动力学观察时间内（一般为  $1 \sim 100\text{ps}$ ）的物理现象也可以用分子动力学计算进行直接模拟。特别是许多在实际实验中无法获得的微观细节，而在分子动力学模拟中可以方便地观察到<sup>[204,205]</sup>。

由统计物理可知，对于一个由大量粒子组成的物理系统，其宏观特性是这些粒子运动状态的综合反映。因此，分子动力学模拟的核心问题就是要计算所有粒子的运动规律和轨迹。

在 MD 方法中，所有的粒子先被赋予起始位置和动量，然后通过求解一组所有粒子的运动方程组来得到各粒子的运动轨迹，宏观性质通过时间平均获得。由牛顿第二定律可得原子的运动方程为：

$$a_i = \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i + f_i}{m_i} \quad (6.1)$$

$$F_i = \sum_{j(j \neq i)} (-\nabla \Phi_{ij}) \quad (6.2)$$

式中， $m_i$ ， $r_i$ ， $F_i$  和  $f_i$  分别为第  $i$  原子的质量、位置、原子间作用力和其他的力； $\Phi_{ij}$  为反映原子  $i, j$  间相互作用的势函数。在分子动力学模拟中，通过差分求解牛顿运动方程可得到系统中原子的一系列位形。

位能或者称势函数是分子动力学模拟的关键部分。开发的位能是否足够精确以及所选的位能是否能应用于待模拟的体系将直接决定模拟结果的可靠性和真实性。体系的位能可以分为三个部分，即分子内作用、分子间作用 and 外加场作用。分子内位能主要包括化学键作用、键—键角、键—二面角等交叉项作用。这些位能函数主要用于描述同一分子内的不同原子间的各种相互作用。分子间位能主要包括两体作用、三体作用、四体作用。原则上分子间位能应包含  $N$ （体系中的粒子数）体作用，但实际上四体以上的作用就很弱了，所以一般不考虑四体以上的作用。其中两体作用中的短程项（范德华力）是模拟中最值得仔细选择的，其可供选择的函数形式也是最多的。外加场位能主要包括外加电场、振动剪切力



场、连续剪切力场、重力场和磁场等。外加场的引入破坏了体系总势能的守恒，因此需要对体系运动方程的求解做相应的调整<sup>[206,207]</sup>。

常用的势函数是 Lennard-Jones (L-J) 势函数，它的解析表达式可写为

$$V(r) = \frac{V_0}{n-m} \left[ m \left( \frac{r_0}{r} \right)^n - n \left( \frac{r_0}{r} \right)^m \right] \quad (6.3)$$

其中， $V_0$  反映了相互作用的强度； $r_0$  反映了原子的大小。根据量子力学二次微扰论的偶级子—偶级子相互作用可导出  $n = 12$ ， $m = 6$ 。因此实际中 Lennard-Jones 势常取为：

$$V(r) = V_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (6.4)$$

分子动力学模拟的一个重要步骤是求解由微分方程组成的运动方程。这个方程的求解本来可以利用数学上标准的差分算法，如龙格—库塔法。但由于这类差分算法在迭代的一步中需要进行一次以上力的计算，会极大地增加 MD 模拟的计算时间。于是人们开发了一些特别为分子模拟所采用的有限差分算法，如 Verlet 法、Verlet 蛙跳法、Velocity Verlet 法和 Gear 预测—校正法、Beeman 算法等<sup>[205,208]</sup>。常用的 Verlet 法算法如下式所示：

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \delta t^2 a(t) \quad (6.5)$$

这里为简单计，省略了  $i$ ，速度可以按微分的基本法则得出：

$$V(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (6.6)$$

分子动力学模拟的基本思想是：把待研究的系统看成是由相互作用的大量粒子组成的整体，且各个粒子遵循经典的牛顿运动规律。建立一个粒子系统来模拟所研究的微观现象，系统中各粒子之间的相互作用根据量子力学来确定。对于符合经典牛顿力学规律的大量粒子系统，通过粒子动力学方程组的数值求解，决定各粒子在相空间的运动规律和轨迹。然后按照统计物理学原理得出该系统相应的宏观物理特性。系统的粒子数是成千上万的，进行分子动力学模拟只是对其中一部分进行模拟，而且仿真只持续几个皮秒，仿真结果可以代表系统的宏观特性，其理论依据便是分子动力学采样定理和边界条件。

为了减少分子动力学模拟系统中粒子数小于真实系统中粒子数而带来的“尺寸效应”，分子动力学采用周期边界条件 (Periodic Boundary Conditions, PBC)。所谓周期边界条件就是将一定数量的粒子  $N$  集中在一定的容积  $V$  中，这



个容积  $V$  称为原胞 (Primary Cell), 原胞周围的部分可以看作是原胞的复制, 它们称作镜像细胞 (Image Cell)。这些镜像细胞的尺寸和形状与原胞完全相同, 并且每个镜像原胞所包含的  $N$  个粒子是原胞中粒子的镜像, 这样原胞在各个方向上周期复制便形成了宏观物质样本。

## 6.1.2 分子动力学方法选择印章抗粘连层物质

纳米压印中存在的一个突出问题是压印后印章与聚合物粘连在一起, 导致印章被聚合物污染、脱模困难和印章受破坏, 甚至在印章图案密度较高的情况下会导致印章与衬底紧密结合在一起而难以脱模分离。因此, 在印章的表面施加一层表面能较低的物质有助于脱模而延长印章的寿命。由于含氟基团有较小的表面自由能, 这里尝试用分子动力学方法对含氟物质与印章间的相互作用进行分析, 进而选择合适的抗黏层材料。

硅印章的表面通常与空气中  $O_2$  发生反应生成  $SiO_2$ , 经分析比较发现  $CF_2$  与  $SiO_2$  衬底间的相互作用能较小。下面以  $CF_2$  为例, 具体的分子动力学模拟步骤如下:

- (1) 建立二氧化硅的模型, 如图 6-1 所示。
- (2) 对表面松弛, 释放应力, 松弛后的模型如图 6-2 所示。

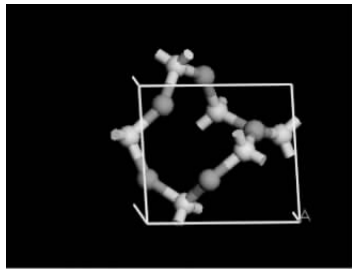


图 6-1 二氧化硅结构模型

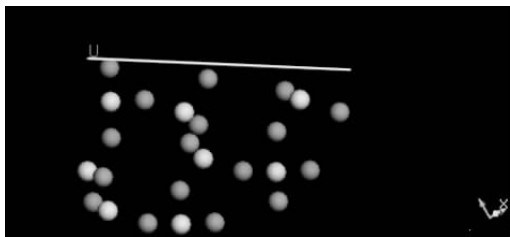


图 6-2 二氧化硅的表面松弛

(3) 增加二氧化硅表面积, 把计算区域扩大为  $3 \times 3$  的晶胞单元, 如图 6-3 所示。

- (4) 构建有机物  $CF_2$ , 如图 6-4 所示。
- (5) 建立有机物和二氧化硅接触的模型, 如图 6-5 所示。
- (6) 进行分子动力学计算。

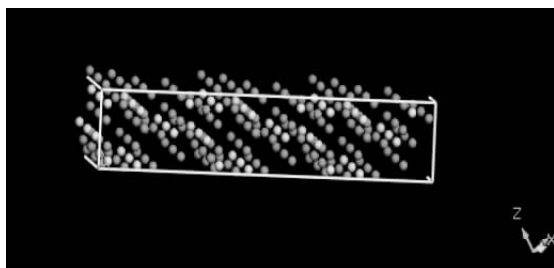


图 6-3 增加二氧化硅表面积

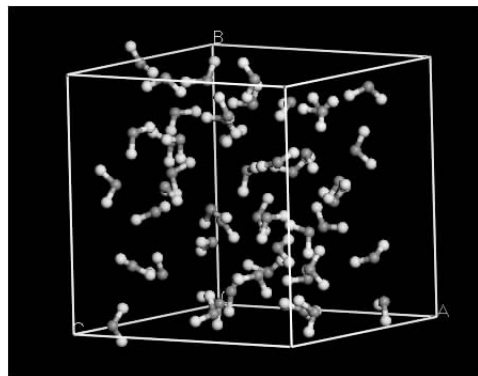


图 6-4 构建有机物  $\text{CF}_2$

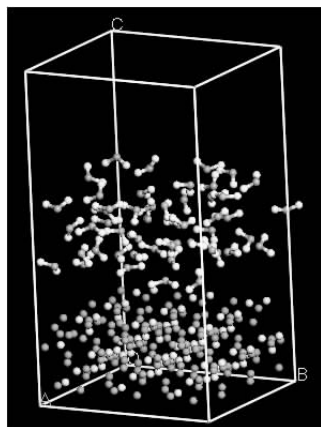


图 6-5 有机物和二氧化硅表面接触模型

(7) 待计算完毕后, 进行交互作用能的计算。用  $E_{\text{total}}$  表示总能量,  $E_{\text{polymer}}$  表示有机物的能量,  $E_{\text{surface}}$  表示二氧化硅表面的能量。得到如下结果:

$$E_{\text{total}} = 157127.43 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{\text{polymer}} = 1013.66 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{\text{surface}} = 156128.20 \text{ kcal/mol}$$

计算出  $\text{CF}_2$  与  $\text{SiO}_2$  相互交互作用能为:

$$E_{\text{Interaction}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{surface}} + E_{\text{polymer}}) = -14.43 \text{ kcal/mol} = -6.06 \times 10^4 \text{ J/mol} < 0$$

这说明  $\text{CF}_2$  与  $\text{SiO}_2$  衬底之间的相互作用能为负值, 因此将从表面释放能量, 使得表面自由能降低, 因此可以预测  $\text{CF}_2$  具有抗黏效果。而 RIE 设备中常用的  $\text{CHF}_3$  和  $\text{SF}_6$  能够生成  $\text{CF}_2$ , 因此可以进行抗黏处理, 第 4 章已经通过实验对此进行了验证。



## 6.2 分子动力学对纳米压印工艺的仿真

文献[48]中首次采用分子动力学方法对纳米压印进行了模拟仿真研究。分子动力学是在原子水平上求解多自由度体系相互作用问题的重要的计算机模拟方法,通过求解体系所有原子的运动方程,可以模拟与原子运动路径相关的基本过程。文献[48]在用分子动力学研究纳米压印工艺时,主要考虑了温度、压入速度和脱模等因素。模拟的工艺类似于实验上的纳米压印技术,只不过用来压印的材料是金属而不是实验中的聚合物。通过改变环境温度和模压速率得到一些有用的信息。如果模压温度过高,那么所需的压力就较少。当增加压入速率时,所需的模压力也要增加。在高温时样品内部能小于在低温时。当增加压入速率时,由于样品只有较小的弛豫时间,样品吸收的能量会急剧增加,如果超过临界值,样品就会被破坏。脱模也值得关注。既然压印能量主要是靠近模具的原子吸收,特别是模具两边的原子吸收最多,当模具离开样品表面时,在水平方向的变形原子比垂直方向的更严重。

模型实际上分为两部分:一部分用于组成系统的分子间相互作用;另一部分用于分子和环境间的作用。分子间的作用力遵循分子间力的原理,即分子间的势能函数。

纳米压印技术的模拟是由模具和样品构成,如图 6-6 所示。为了简化,模具被认为是理想的硬体。由于模具压进样品,模具的图案可以转移到样品上。模拟中样品材料是 FCC 单晶铜,模具材料是 FCC 单晶镍。一共有 2400 个铜原子,组成的宽度和高度分别为  $5.72\text{nm} \times 2.86\text{nm}$ 。共有 1368 个镍原子,组成的模具图案的突出部位宽度和高度分别为  $1.056\text{nm} \times 1.056\text{nm}$ 。模具突出端与样品上表面的距离是  $1.056\text{nm}$ 。

计算模拟的代码是基于 Hamiltonian 动力学,周期性边界条件和 Lennard-Jones 势函数。采用的是 Cartesian 坐标。在设置样品边界时, $x$  轴设计成周期性边界条件。在  $y$  轴使用了真实的长度。然而,六层原子被固定在底部。在  $z$  轴为了简化,只考虑了三个单元胞。所以,三维的纳米压印工艺在分子动力学模拟时可以被简化为二维的情形。

其他跟分子动力学相关的参数是:原子间截断距离为  $6\text{\AA}$ ,时间步长为  $10\text{fs}$ 。每个原子的移动行为根据牛顿第二定律积分得到的 Gear 五次预报和修正





法来进行计算。

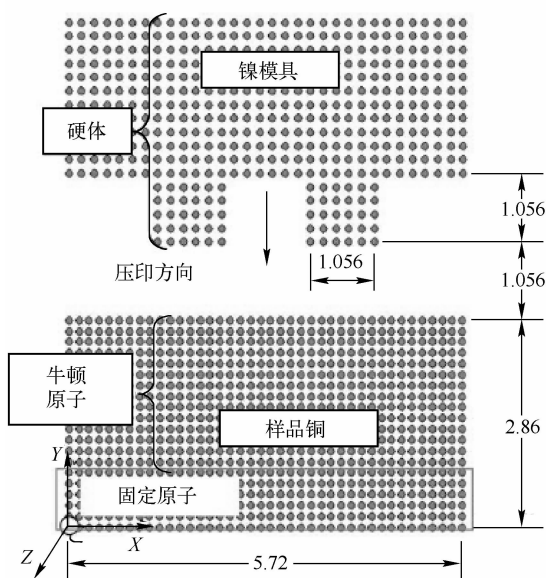


图 6-6 纳米压印分子动力学模拟结构图

图 6-7 描述了在恒定温度 400K 和恒定速度 46.76m/s 时, 分子动力学模拟压印变形的结果。在图 6-7(a) 中, 当模具向样品靠近时, 在样品表面的原子先受到影响, 所以铜样品尤其是与模具接近的原子受到扰动。当模具进一步压进样品时, 如图 6-7(b) 和 6-7(c) 所示, 所有的原子都受到影响, 产生位错缺陷、空位和扭曲。图 6-7(d) 给出最后一步时的情形。层错和扭曲更加严重, 样品中的原子更加紧凑, 导致原子间很大的内部作用力。

图 6-8 给出了在 15ps 时不同温度下的模拟结果。可以看出, (a) 图室温中晶体结构的形变比其他图的形变更为严重。在低的温度下, 铜原子不太容易在晶格结构中移动, 导致它们的结构相对于高温时具有较小的柔韧性。即铜在高温下更具有延展性, 变形更倾向于发生在局部。

研究人员<sup>[210]</sup>还采用分子动力学模拟的方法模拟直接压印金属时模具形状和侧壁粗糙度对压印结构形成的影响。其中不同锥形模具对压印结果的影响如图 6-9 所示, 不同粗糙度对压印结果的影响如图 6-10 所示。通过模拟能够分析出压印力和压印深度的关系, 模拟结果表明随着锥角的增加, 所需的压印力随之减少; 同时侧壁粗糙度也会影响到压印后图案的几何形状。

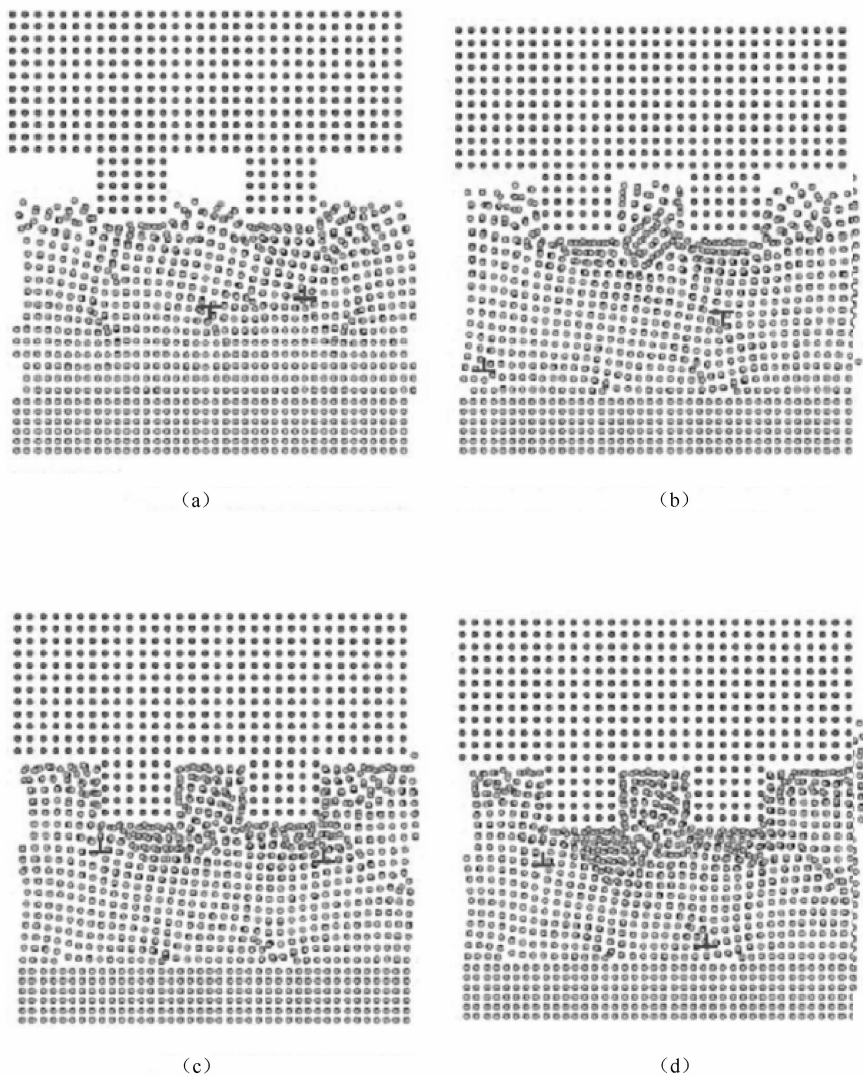


图 6-7 400K 下分子动力学模拟结果, 其中 (a), (b), (c), (d) 分别为 5ps, 10ps, 15ps 和 18ps 的结果

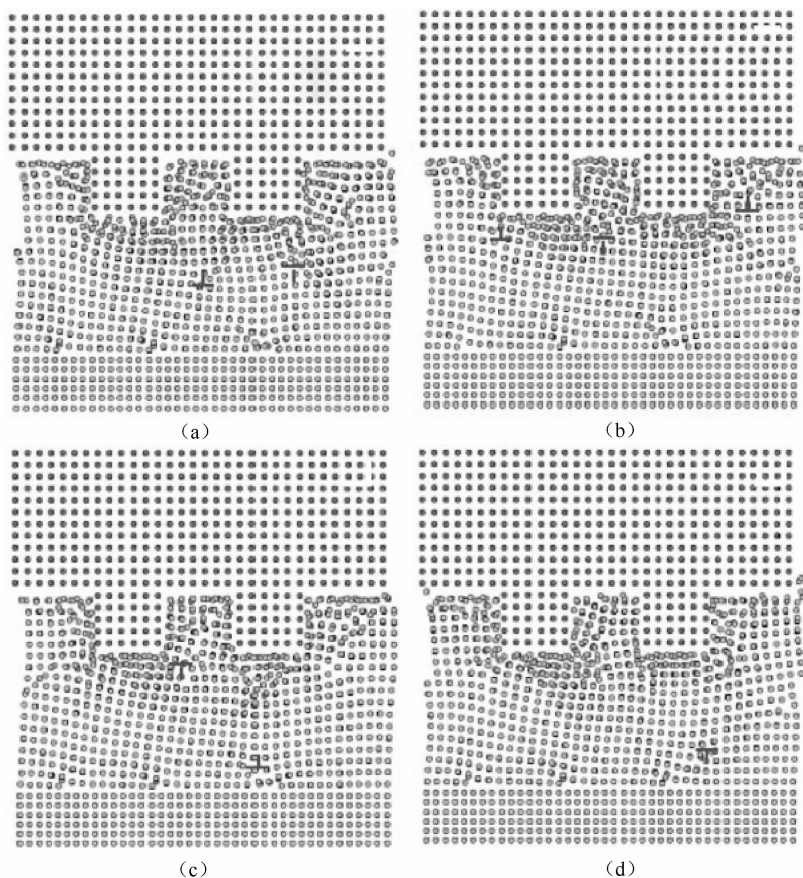


图 6-8 分子动力学模拟在不同温度下的纳米压印技术, (a), (b), (c), (d) 分别代表模拟温度在 300K, 400K, 500K 和 600K 时的情形

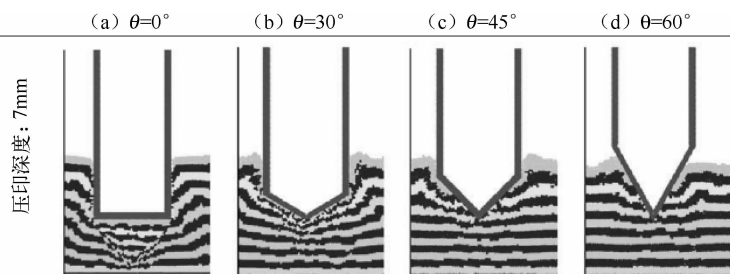


图 6-9 不同锥形模具压印不同深度的横截面图

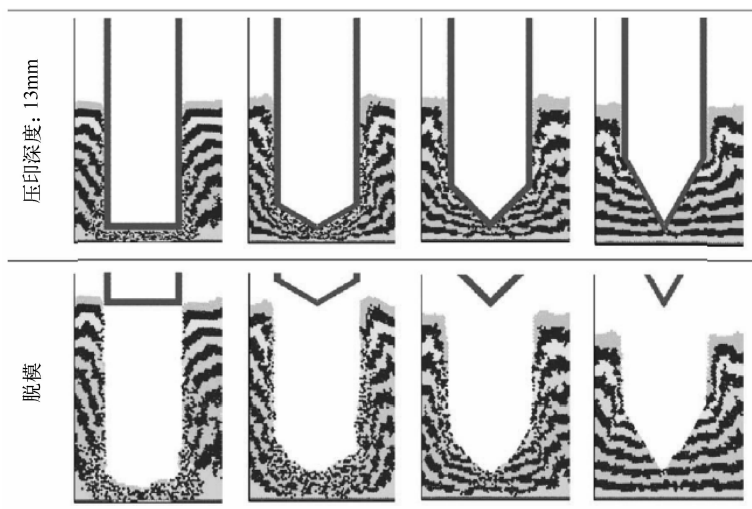


图 6-9 不同锥形模具压印不同深度的横截面图 (续)

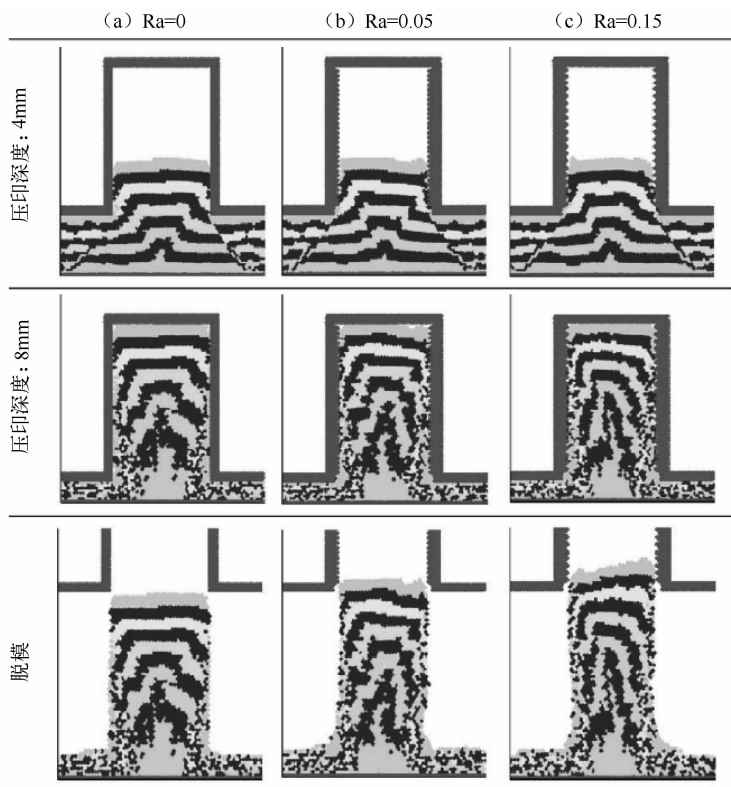


图 6-10 不同粗糙度模具压印不同深度时的横截面图



## 6.3 纳米压印仿真的其他研究

如何确定纳米压印后转移图案的精度非常重要，聚合物填充印章空腔的行为直接决定了压印后最终的聚合物分布。文献[211]借助于模具中内置的电容测量电路，利用电容测量监测了纳米压印过程中的腔体填充行为，同时开发了平行板电容器的 ANSYS 有限元数值模拟方法，用于预测腔体填充行为对电容值的影响，详细地研究了电容值和复制聚合物高度的关系，结果表明采用电容测量是监测压印过程中腔体填充行为的有效方法之一。

在热纳米压印过程中，聚合物被加热到它的玻璃转化温度以上，这时的聚合物可以认为是橡胶弹性体，这允许大的形变和不可压缩性。文献[135, 212]假定聚合物是连续体，并基于 Moony-Rivlin 的橡胶弹性体模型<sup>[213]</sup>，采用有限元方法，模拟了聚合物的力学变形过程。其中分析软件是由 MSC. Software 公司提供的商业软件 MARC<sup>[214]</sup>，该软件用不同的网格尺寸，可以模拟接触边界条件下较大的形变。

Hirai 等<sup>[215]</sup>模拟了 S-FIL 工艺中紫外固化曝光时光强的分布，发现了衍射和干涉效应，这会影响残留聚合物层的固化。

# 第 7 章 纳米压印技术的应用

纳米压印技术提出的初衷是取代微电子领域中昂贵的光学光刻技术，但由于光学光刻技术本身的不断进步和纳米压印技术自身的一些缺点，使得纳米压印技术至今未能在微电子光刻领域中发挥用武之地，但它仍不失为更小尺度（如 10nm 以下）的下一代光刻技术的候选者之一。纳米压印技术拥有众多优点，特别是高分辨率、高效率使得它在器件应用领域方面受到广泛的关注，尤其是需要在大面积上加工纳米精密图案结构的场合<sup>[130]</sup>。纳米压印技术首先被用于加工硅纳米器件<sup>[216]</sup>，此后，纳米压印技术被广泛应用于电子、光学、磁学、微纳流体、生物学和医学等各领域。如混合塑料电子<sup>[217,218]</sup>，有机 TFT 和电子学<sup>[219,220]</sup>，硅<sup>[221,222]</sup>及 GaAs<sup>[223]</sup>上的纳米电子器件，衍射光原件<sup>[224]</sup>，波导起偏镜<sup>[225]</sup>，高密度量子磁盘<sup>[226]</sup>和图案化磁介质<sup>[227]</sup>。生物方面的应用，如在纳米沟槽中操纵 DNA<sup>[228,229]</sup>及纳米尺度蛋白质图案化<sup>[230]</sup>。多层纳米压印技术还可以加工硅 MOSFETs<sup>[231]</sup>。由于纳米压印技术容易加工三维结构，使用三维印章可以加工 HEMT 器件中的 T 型栅<sup>[223,232]</sup>。本章分别讨论了纳米压印技术在光学、生物医学、电子学、磁学、微纳流体、光电子和其他领域的应用。由于纳米压印技术工艺简单快速的特点和聚合物材料廉价的特点，非常适合于光学和生物医学上的应用，因此本章重点讨论纳米压印技术在光学和生物医学领域的应用。

## 7.1 纳米压印技术在光学领域的应用

### 7.1.1 采用微纳米压印技术复制微纳光栅

#### 1. 采用 PETG 材料压印微结构光栅

光纤光栅对于光纤通信产业的发展具有不可替代的作用，光栅和波导的结



合,产生了阵列波导光栅(Arrayed Waveguide Grating, AWG),阵列波导光栅是非常重要的光纤通信的波分复用器件。基于光栅的飞秒脉冲啁啾放大技术(Chirped Pulse Amplification, CPA)是高强度激光产生的重要手段,没有光栅的脉冲啁啾放大技术,强光光学的实验进展是不可想象的。现代激光核聚变的大型装置中,大尺寸的脉冲压缩光栅在其中起着不可替代的作用,没有大尺寸的脉冲压缩光栅,大型激光核聚变装置是不可能工作的。

光栅和微电子工艺技术相结合可以制备新型的微纳结构光栅,其特点是借助了大规模集成电路的制造优势,将衍射光栅理论和大规模集成电路制造工艺结合起来,它能制造出以前所难以制造的新光栅,实现新的功能,开辟了光栅设计、制造和应用的新方向。矩形深刻蚀光栅是利用微电子深刻蚀工艺,在基底上加工出的具有较深槽形的光栅;深刻蚀高密度熔融石英光栅是一种新型高效的光学衍射元件,具有衍射效率高,成本低,抗损伤,能在高温高压的恶劣条件下工作等优点。

由于PETG具有高透明性,低雾度,抗化学性,抗冲击性,加工成型性好和低玻璃化温度(仅88℃)等特性,因此比较适合于制作聚合物光栅。

图7-1是用深刻蚀高密度熔融石英光栅模具热压PETG得到的聚合物光栅的SEM照片,其中线条十分均匀致密;图7-2则是PETG光栅的原子力显微镜(AFM)照片,从图中可以看出,复制出的线条均匀性非常好,从而证明可以用微纳米压印的方法,在大面积衬底上高精度地复制出均匀、致密的聚合物光栅。

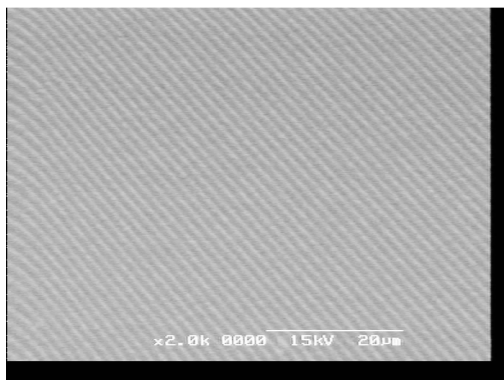


图7-1 石英模具模压PETG的SEM照片

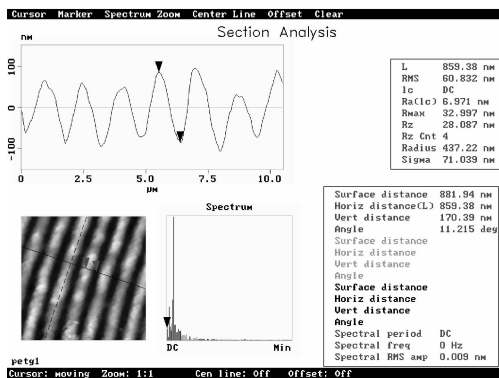


图 7-2 石英模具模压 PETG 的 AFM 照片

## 2. 采用旋涂和 MMS 技术制备 PDMS 光栅

利用第 2 章中提到的旋涂方法和 MMS 技术可以制备 PDMS 柔性光栅。分别从表面形貌、线宽比较和深度比较三个角度对制备的 PDMS 柔性光栅进行叙述。

### (1) 表面形貌

图 7-3 是利用第 2 章介绍的旋涂方法在石英光栅上直接旋涂得到的 PDMS 光栅，石英模板表面上的图案是均匀的光栅结构，1mm 宽度内有 600 根线条图案。由 SEM 照片可以看出，通过直接旋涂得到的聚合物软光栅的复制精确性非常高，膜体光滑，这表明通过旋涂工艺达到复制微纳米柔性光栅是可行的。

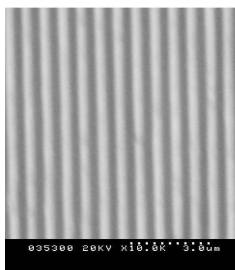


图 7-3 旋涂法制备的 PDMS 光栅的表面形貌（在扫描电镜下观察， $\times 10000$ ）

图 7-4 则是通过 MMS 方法制备的 PDMS 光栅，左图为石英光栅的 AFM 形貌图，右图则是二次复制得到的 PDMS 光栅 AFM 图。从图中可以看出，石英光栅的表面较为平整光滑，而经过压印和旋涂后得到的膜体表面则呈现沟壑状，可见经过多次复制后，图形出现了部分的失真。这与石英模具各线条的深度原本就不完全均





匀,有深有浅,且表面有少量的凹凸状有关,虽然不明显,但是模具的尺寸非常小,经过了多次的复制,很小的缺陷被成倍地放大,因此导致图形部分失真。

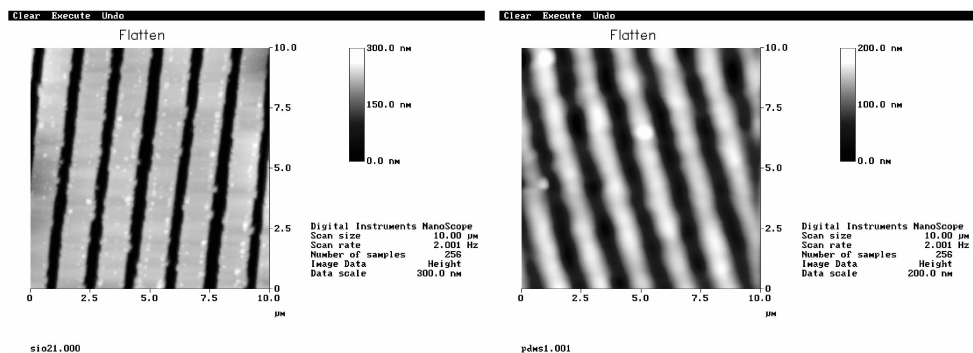
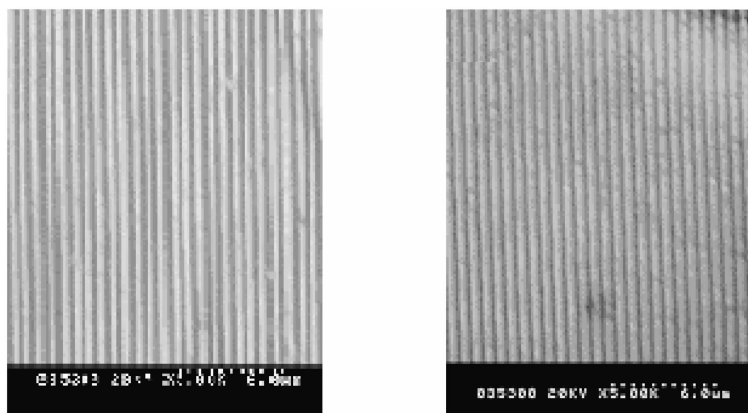


图 7-4 石英光栅和 MMS 方法制备的 PDMS 光栅

为便于比较,图 7-5(a)给出了直接从石英模板复制的 PDMS 印章的 SEM 照片(旋涂方法),图 7-5(b)则给出了从 PETG 模板复制的 PDMS 印章的 SEM 照片(MMS 方法)。显微照片证明了聚合物模板上的图案能被完全地复制到 PDMS 印章上,复制质量与直接从模板上复制接近。



(a) PDMS 印章复制于模板

(b) PDMS 印章复制于 PETG 模板

图 7-5 PDMS 印章的 SEM 照片

## (2) 线宽的比较

将石英光栅、模压后的 PETG 光栅以及旋涂后的 PDMS 光栅三种试样在波峰、波谷处的线宽分别用 AFM 加以测量,分别如图 7-6、7-7 和 7-8 所示。将测量的结果列于表 7-1,考虑到 PETG 光栅的图形与石英和 PDMS 的图形呈倒置的关系,故其波谷数值对应石英和 PDMS 的波峰数值,而波峰数值用对应波谷数值。

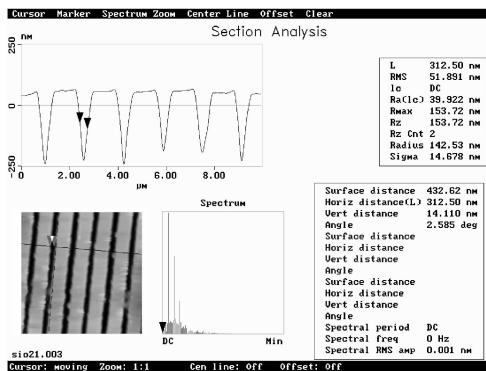
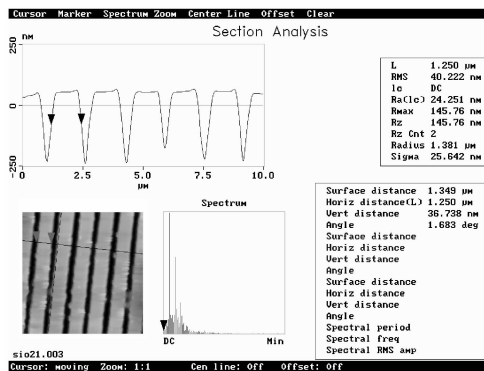


图 7-6 在原子力显微镜下测量石英光栅的线宽

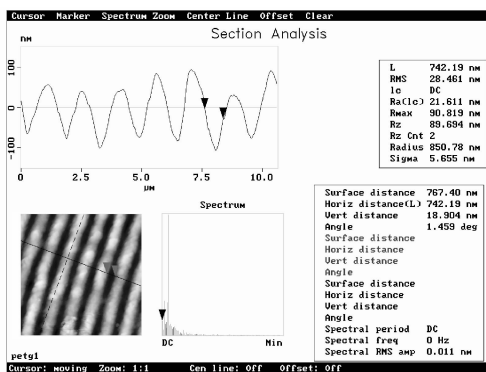
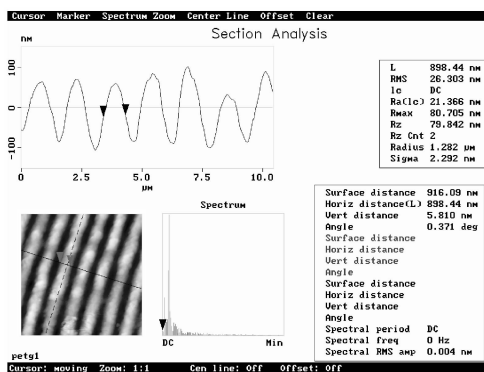


图 7-7 在原子力显微镜下测量 PETG 光栅的线宽

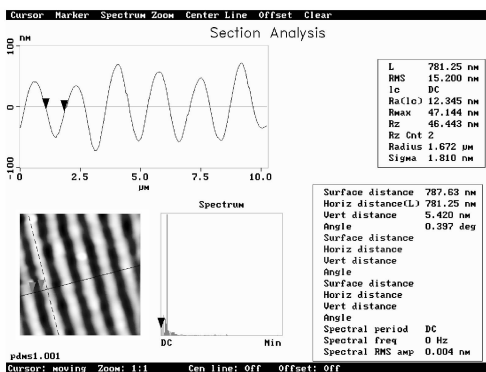
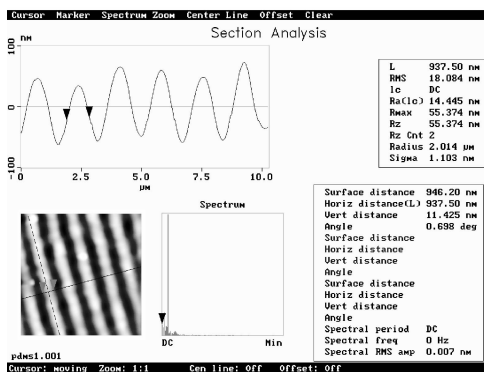


图 7-8 在原子力显微镜下测量 PDMS 光栅的线宽

石英标准的设计线宽应为 600 线/mm，即 1.67 $\mu\text{m}$ /周期。对比表 7-1 中的三个试样的周期，均非常接近于该数字，考虑到测量时对个体的选择性误差，可以认为，对总的线宽而言，基本上达到了精确复制的要求。

表 7-1 石英光栅、PETG 光栅以及 PDMS 光栅周期对比表

样 品	波峰 ( $\mu\text{m}$ )	波谷 ( $\mu\text{m}$ )	周期 ( $\mu\text{m}$ )
石英	1.250	0.313	1.563
PETG	0.742	0.898	1.640
PDMS	0.937	0.781	1.718

(3) 深度的比较

将石英光栅、模压后的 PETG 光栅以及旋涂后的 PDMS 光栅三种试样分别用 AFM 测量线条的深度，如图 7-9 所示，对比数值列于表 7-2。

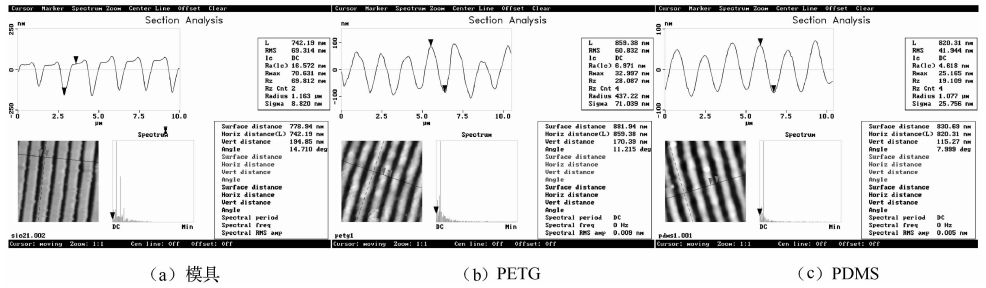


图 7-9 在原子力显微镜下测得的模具、PETG、PDMS 的深度

表 7-2 石英、PETG 和 PDMS 线条的深度对比表

样 品	深度 ( $\mu\text{m}$ )
石英	0.194
PETG	0.170
PDMS	0.115

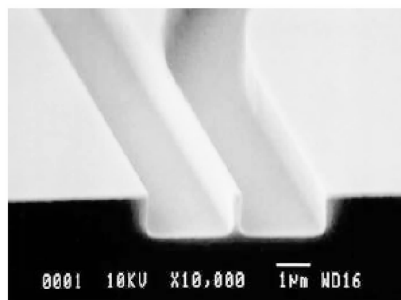
由表 7-2 可以看出，随着复制次数的增加，复制的深度也越来越浅，第二次复制图案的深度损失与第一次相比，更为明显。

7.1.2 纳米压印技术制备聚合物微环共振腔

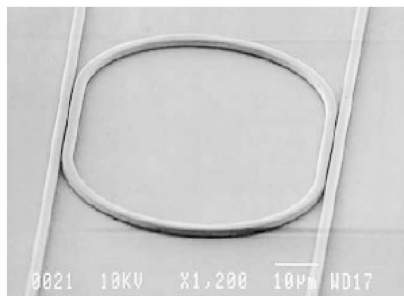
纳米压印技术可以用于制备聚合物光子器件，如聚合物微环共振腔。传统的制作方法是用常规的电子束光刻和干法刻蚀在半导体材料上制备微环，用于光学



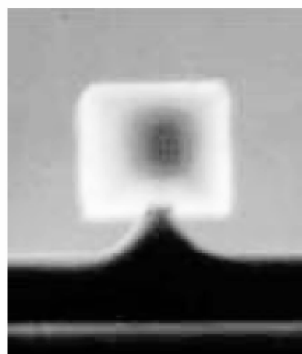
通信领域。文献[130]采用直接压印的技术制备了聚合物微环共振腔。相对于传统方法，该法的优点是：便于薄膜处理，与不同衬底兼容，与光纤易于耦合，低的表面粗糙散射。采用制备的硅模具压印聚合物 PS，压印温度 175℃。图 7-10(a)给出了硅模具的图形，(b)和(c)分别是采用直接压印法制备的聚合物微环共振腔的透视图和界面图，(d)则是光学能谱测量。



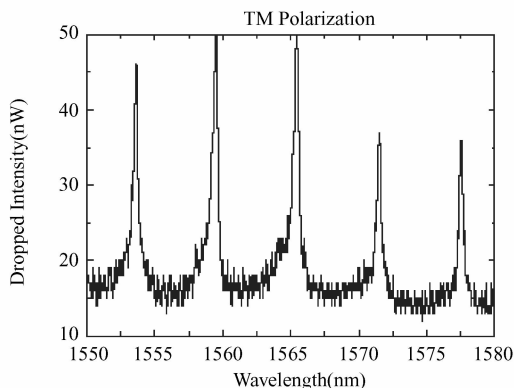
(a) 硅模具



(b) 直接压印法制备的聚合物微环共振腔的透视图



(c) 直接压印法制备的聚合物微环共振腔的界面图



(d) 光学能谱测量

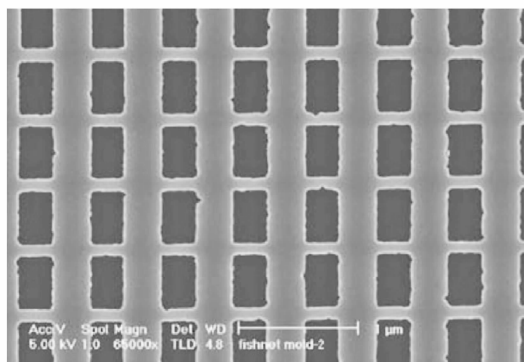
图 7-10 纳米压印技术制备聚合物微环共振腔

## 7.1.3 纳米压印技术加工超材料

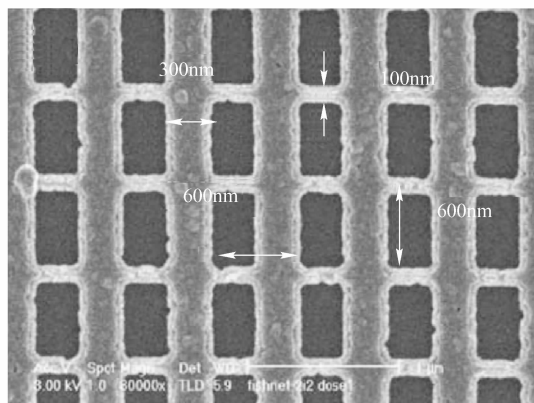
由于超材料 (Metamaterials) 表现出自然界材料所没有的独特电磁特性而受到人们的广泛关注，通过改变单元设计，超材料的光学性质如磁导率和电容率均可以被调节，直至负数<sup>[233]</sup>。当磁导率和电容率都是负数时，该材料的折射率也



为负数,这种材料可用于各种新型器件,如具有超级功能和完美镜头的光学天线,该镜头成像分辨率比光的波长还要小得多;再如超级紧凑的光路和能够隐身的特别涂层。用纳米压印技术可以大面积、高质量、廉价地加工光学超材料<sup>[234]</sup>。近年来,采用纳米压印技术加工出了在近红外频率操作的超材料,该结构由有顺序的金属—介质—金属叠层渔网阵列构成,如图7-11所示。该结构被证实同频率区域有负的电容率和磁导率,在波长 $1.7\mu\text{m}$ 时折射率为 $-1.6$ <sup>[235]</sup>。



(a) NIL 模具



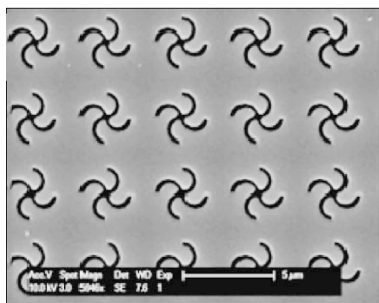
(b) 压印出的鱼网状图案 (Ag(25nm)-SiOx(35nm)-Ag(25nm) 超材料叠层)

图7-11 超材料电镜照片

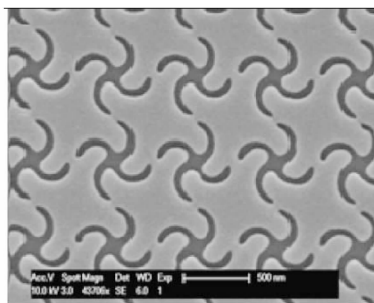
作为在微纳光学系统中一种非常有前途的偏振元件,平面手性超材料(Planar Chiral Metamaterials, PCM)近年来受到了广泛的关注,这是由于它呈现出优异的光学性能。常见的手性图案包括鱼鳞状<sup>[236]</sup>,万字形<sup>[237]</sup>和玫瑰状<sup>[238]</sup>。Yifang Chen, Xin-Ping Qu等<sup>[239]</sup>研究了具有玫瑰型图案的金属平面手性超材料和入射电磁



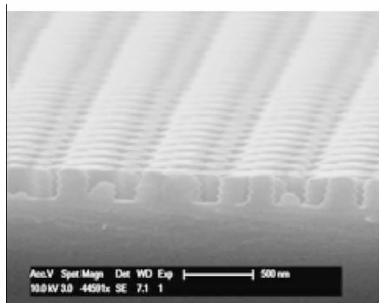
波之间的关系。偏振旋转的测量表明，通过调节压印在 SU-8 胶中的厚度，在特定波长下可有效控制金属 PCM 的光学性能。其中，玫瑰型图案是采用了纳米压印方法制备得到的，研究人员首先将 SU-8 胶旋涂到 Pyrex 玻璃上，放入烘箱加热到 120 摄氏度，然后采用自制的压印设备将具有玫瑰图案的模具压入 SU-8 胶中，最后，压印好的 SU-8 胶被紫外曝光 1 分钟。压印好样品的电镜照片如图 7-12 所示。另外该小组还采用纳米压印方法加工出了万字型金属 PCM<sup>[240]</sup>。



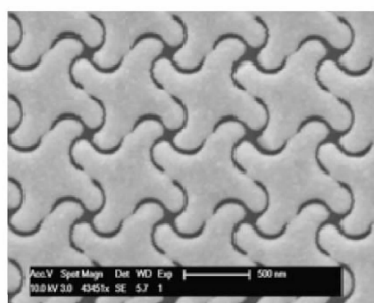
(a) 周期 4.25μm



(b) 周期 600nm



(c) 压印后 SU-8 胶的横截面图



(d) 在 SU-8 胶样品上沉积 100nm 金后的俯视图

图 7-12 压印玫瑰状图案至 SU-8 胶中的电镜照片

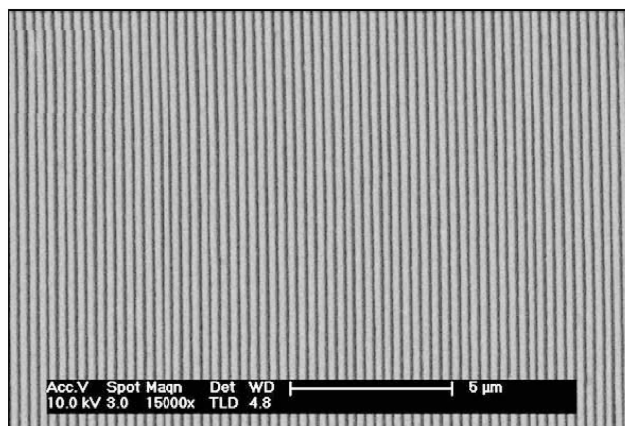
## 7.1.4 纳米压印技术加工偏光镜

Seh-Won Ahn 等人<sup>[241]</sup>用纳米压印技术加工了 50nm 半周期的线栅偏光镜 (Wire Grid Polarizers, WGP), 器件以铝光栅结构的形式制作在玻璃衬底上，在波长 450nm 时透射率可达 85%，偏振消光比超过 2000。这证明了纳米压印技术在消费电子领域元器件加工方面提供了比较经济的解决方案。

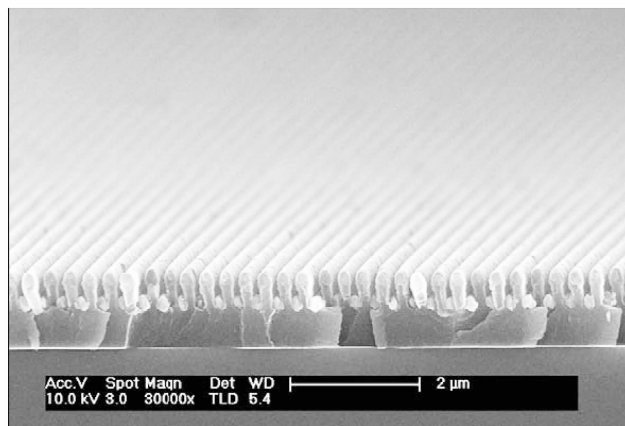
现代光学系统经常要求能够对光进行精确的偏振性能的控制，近年来人们使用金属薄膜<sup>[242]</sup>或者极性材料<sup>[243]</sup>来得到亚波长光学图像。亚波长金属光栅



(Sub-Wavelength Metallic Gratings, SWMGs) 由于其良好的偏振性能在近期得到了广泛的研究, 因为它们体积小, 易于小型化, 与成熟 IC 工艺相兼容。但是传统的商用线偏振器加工成本较高, 而且加工出的器件往往体积较大, 不能迎合当前集成光学的需求。Ran Liu 等<sup>[244]</sup> 通过三层纳米压印技术加工出偏光器, 他们在大面积衬底  $10\text{mm} \times 10\text{mm}$  上加工出周期为  $300\text{nm}$  的光栅结构, 如图 7-13 所示。测量表明该偏光器表现出较高的透射比。图 7-14 给出了波长  $400 \sim 700\text{nm}$  的相对透射系数, 从图中可以看出 SWMGs 的透射系数跟波长有关系, 在  $630\text{nm}$  左右达到峰值。这项成果可在分立光学和集成光学领域对偏振功能有较高要求的场合



(a)  $300\text{nm}$  周期金属光栅的电镜俯视图



(b) 压印的  $300\text{nm}$  周期光栅的电镜横截面图,  
(其中, SU-8 厚  $250\text{nm}$ , Al 厚  $100\text{nm}$ )

图 7-13 周期为  $300\text{nm}$  的光栅结构电镜照片



发挥用武之地，所采用的纳米压印技术加工方法可以廉价地在大面积衬底上制备亚波长结构。

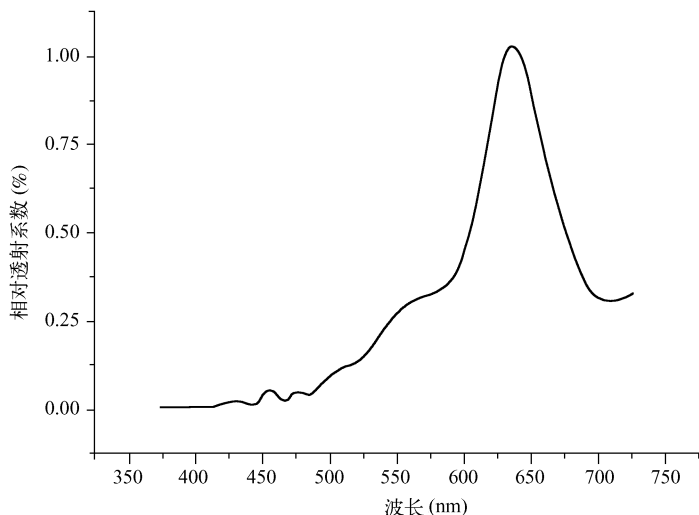
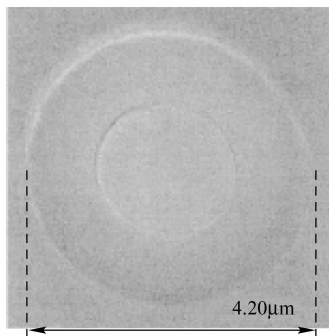


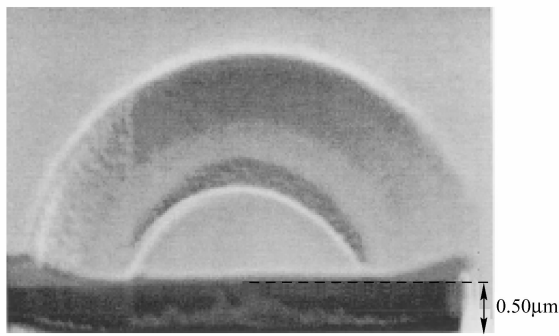
图 7-14 波长 400 ~ 700nm 的相对透射系数

## 7.1.5 纳米压印技术加工微镜

采用类金刚石碳模具有利于加工光学器件，如微镜，因为这类模具有非常光滑的表面。采用纳米压印技术，微镜模具被复制到聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）上，如图 7-15<sup>[245]</sup>所示，其中(a)为顶视图，(b)为横截面视图。



(a) SEM 顶视图



(b) SIM 横截面视图

图 7-15 在 PMMA 上压印的微镜照片





## 7.2 纳米压印技术在生物医学领域的应用

### 7.2.1 生物医学实验的意义

由于纳米压印技术具有廉价、方便的特点，并且能够在短时间内批量加工出聚合物样品，因此可广泛应用于生物和医学中。生物和医学领域的样品常常只能供一次性使用，而通过纳米压印技术，一块模板就可以廉价地复制出很多的聚合物样品，正好满足了生物实验的需求。如用于医学和食品监测领域的生物传感器通常要求是一次性使用，一次性使用可以避免交叉感染。

蛋白质 (Protein) 是生命的物质基础，没有蛋白质就没有生命，它是与生命及与各种形式的生命活动紧密联系在一起的物质。机体中的每一个细胞和所有重要组成部分都有蛋白质参与。组成蛋白质的基本单位是氨基酸，氨基酸通过脱水缩合形成肽链。蛋白质由一条或多条多肽链组成的生物大分子，每一条多肽链有二十到数百个氨基酸残基不等；各种氨基酸残基按一定的顺序排列。人体内蛋白质的种类很多，性质和功能各异，但都是由 20 多种氨基酸按不同比例组合而成的，并在体内不断进行代谢与更新。被食入的蛋白质在体内经过消化分解成氨基酸，吸收后在体内主要用于重新按一定比例组合成人体蛋白质，同时新的蛋白质又在不断代谢与分解，时刻处于动态平衡中。因此，研究蛋白质在不同衬底环境下的情况和特性具有重要的意义。

细胞 (Cell) 是由膜包围着含有细胞核 (或拟核) 的原生质所组成，是生物体的结构和功能的基本单位，也是生命活动的基本单位。细胞能够通过分裂而增殖，是生物体个体发育和系统发育的基础。细胞或是独立的作为生命单位，或是多个细胞组成细胞群体或组织、或器官和机体；细胞还能够进行分裂和繁殖；细胞是遗传的基本单位，并具有遗传的全能性。成骨细胞对于骨头的成型有重要的意义，神经细胞是高等动物神经系统的结构单位和功能单位，血管平滑肌细胞是大血管的组成物质。研究微纳米结构对这些细胞生长的作用具有重要的意义，对于细胞的定性生长、细胞传感器和细胞组织重建等都有重要的指导作用。



## 7.2.2 生物加工材料的选择

选择聚合物压印时应该选择生物相容性好的材料,聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己二甲醇酯 (PETG)、聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和培养皿材料聚苯乙烯 (PS) 是满足这些要求的合适材料。PETG 的一个优点是玻璃转化温度低,可提高纳米压印的效率。PDMS 的显著特点是具有很好的柔韧性可满足弯曲表面的需要。PS 虽然玻璃转换温度高,但具有生物相容性的显著优点。

## 7.2.3 微纳米压印技术在蛋白质实验中的应用

蛋白质实验在生物实验中占有相当大的比重。为了在载玻片上得到大量蛋白质的图案,这里采用了软刻蚀的方法。

首先,根据形成最终图案需求设计掩模板,这里设计的图案是长线条,宽度为  $10 \sim 40 \mu\text{m}$  之间。利用掩模板,用光刻方法在正胶上形成线条状图案。通过改变甩胶厚度和光刻工艺,可以得到不同深度的胶线条图案。然后旋涂法在胶的图案上旋涂 PDMS,待固化后揭开 PDMS,得到 PDMS 线条图案。

由于 PDMS 具有疏水性不能直接转移蛋白,因此有必要对其表面进行改性,使其变为亲水性。实验中采用的是氧气 RIE 刻蚀 PDMS 表面的方法。具体的参数是:功率 100W,氧气流量 200sccm,气压 30mTorr,刻蚀时间为 2min。

经氧刻蚀后,PDMS 表面变成亲水表面,用 PDMS 印章蘸取生物蛋白,用氮气吹去在表面多余的蛋白溶液,然后覆盖在载玻片上,等固化后,揭开 PDMS 便在载玻片上得到了蛋白的图案。

实验中采用了两种荧光标记的蛋白,分别是荧光标记的 IgG 鼠抗人蛋白和 Casin 蛋白。图 7-16 是载玻片上 IgG 鼠抗人蛋白图案的光学显微照片,图 7-17 给出了 IgG 鼠抗人蛋白在荧光显微镜下的图案,此时发绿光。图 7-18 是载玻片上 Casin 蛋白图案的光学显微照片,图 7-19 给出了 Casin 蛋白在荧光显微镜下的显微照片,此时发红光。

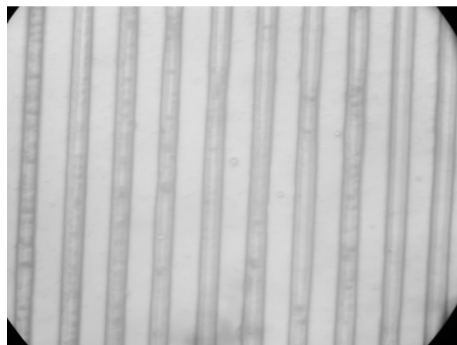


图 7-16 载玻片上 IgG 鼠抗人蛋白图案的光学显微照片 (放大 200 倍)

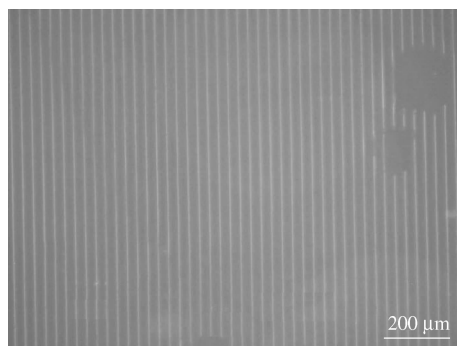


图 7-17 IgG 鼠抗人蛋白在荧光显微镜下的图案 (放大 100 倍)

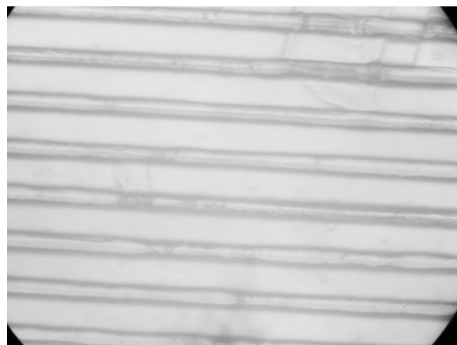


图 7-18 载玻片上 Casin 蛋白图案的光学显微照片 (放大 200 倍)

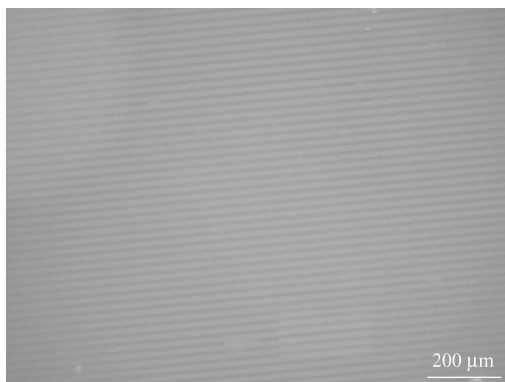


图 7-19 Casin 蛋白在荧光显微镜下的图案（放大 100 倍）

从图 7-16 ～图 7-19 可以看出，软刻蚀印章在经过氧 RIE 刻蚀改性后可以将蛋白图案准确地复制到载玻片上。这为后续的蛋白实验，如蛋白反应和蛋白定位等提供了重要的应用基础。

## 7.2.4 微纳米结构对不同细胞生长的影响

细胞生长的环境对细胞的生长具有重要的意义，除了细胞生长所需的营养环境如湿度、温度和二氧化碳含量等外，细胞基于生长的衬底环境同样对细胞的生长具有重要的作用，尤其是细胞的形貌<sup>[246~252]</sup>。实验利用微纳米压印技术得到的微纳结构图案为细胞生长提供特定的生长环境。我使用石英印章压印培养皿材料 PS 和 PETG，石英印章上的图案是由宽度为 550nm 沟槽和线条均匀组成。在培养皿材料 PS 和 PETG 上进行热压印形成沟槽状图案。图 7-20 给出了石英印章材料和压印后得到的 PETG 沟槽。

用乙醇和磷酸缓冲液（Phosphate Balanced Solution，PBS）清洗后作为细胞生长的衬底，分别实验了成骨细胞，神经细胞和血管平滑肌细胞。细胞放置在培养箱中，条件是温度 37℃ 和 CO<sub>2</sub> 含量 5%。

### 1. 成骨细胞

培养皿用材料 PS 具有无毒性、高透明性、低成本、易成型等特点，因此它既适合用于微纳米压印技术，也适于用于生物实验。大鼠成骨细胞（SD Mouse Osteoblast Cells）和神经胶质瘤细胞（C6 Glioma Cells）的培养是基于经热压后的 PS 材料上。

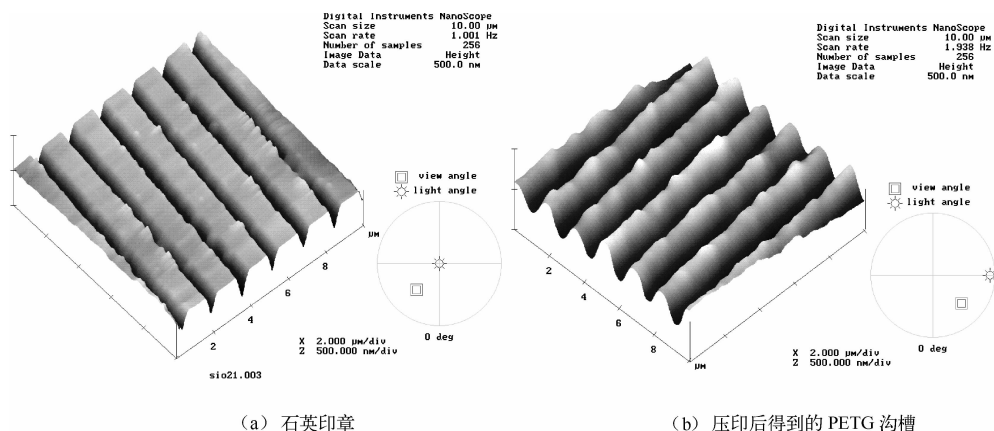
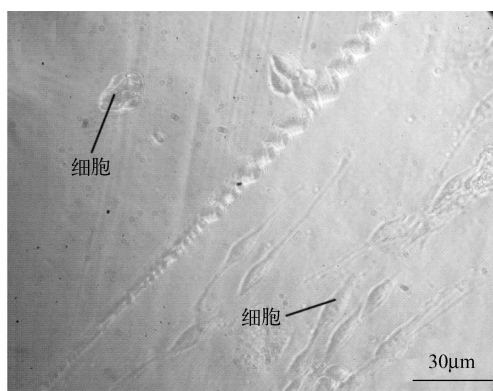
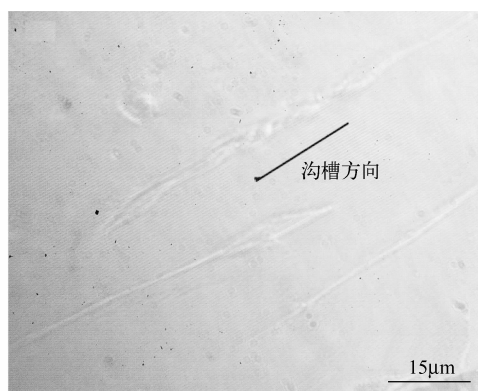


图 7-20 AFM 三维形貌图

图 7-21(a) 给出了大鼠成骨细胞在 PS 材料上的生长形貌，该 PS 材料被分为两部分，中间用斜线分割开，右边是经热压图案化的部分，左边则是未经过压印的光滑部分。从图中可以看出，右半部分的隆起和沟槽对细胞的生长产生了指导作用，细胞沿着沟槽的方向生长，而左边的细胞则团聚在一起，没有伸展。图 7-21(b) 是对图 7-21(a) 右边部分的放大，从中可以清楚地看到成骨细胞沿着沟槽的方向延伸生长。



(a) 右边为经压印后有沟槽图案的部分，  
左边则是光滑部分 (放大: 200 倍)



(b) 对(a)右部分的进一步放大, SD 大鼠成骨细胞沿着压印所得沟槽的方向生长 (放大 500 倍)

图 7-21 SD 大鼠成骨细胞在 PS 衬底不同部分生长的光学显微照片



## 2. 神经细胞

图 7-22 给出了 C6 神经胶质瘤细胞沿着压印后的沟槽生长的场发射电镜照片。从中也可以看出周期性的线条图案对细胞的生长有方向性指导作用，细胞沿着沟槽细长地生长。

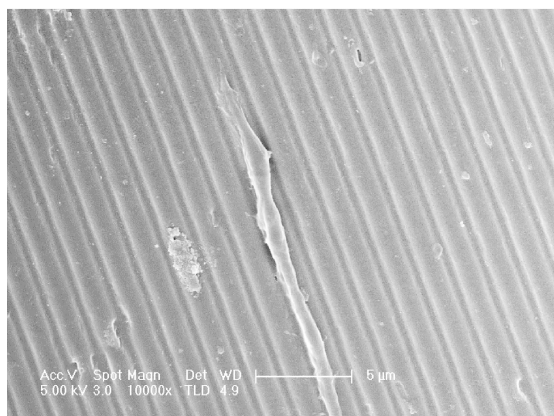
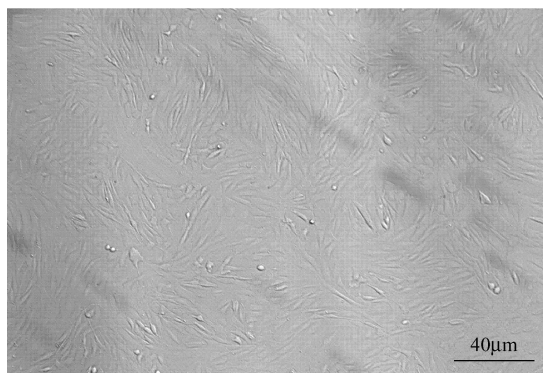


图 7-22 C6 神经胶质瘤细胞沿着压印后的沟槽生长

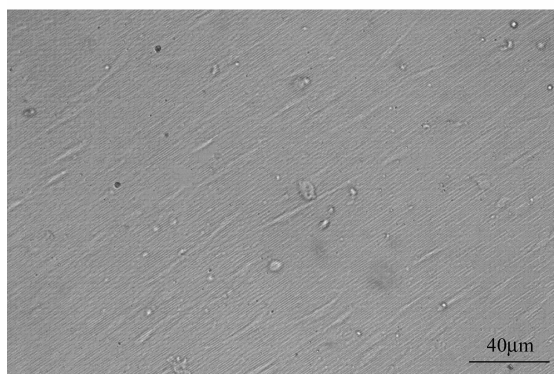
## 3. 血管平滑肌细胞

血管平滑肌细胞（Vascular Smooth Muscle Cells, VSMC）是大血管的组成物质。新材料尤其是人造留置物在医学的作用越来越大，人造血管，内支架的设计都要考虑对此细胞的影响。另外，VSMC 的分化增殖对血管重建非常重要。因此非常有必要研究 VSMC 细胞的生长特性。在实验中，VSMC 是生长在 PETG 衬底上的。图 7-23 分别给出了 VSMC 生长在不同衬底环境下的 PETG 上的光学显微照片，左图是生长在未经过处理的 PETG 样品，右图是生长在压印后有周期性线条图案的 PETG 样品上。同样可以看出，细胞在有沟槽图案的衬底上沿着沟槽的方向定向生长，在无图案的地方则杂乱地生长。

图 7-24 进一步给出了 VSMC 的细胞核和肌动蛋白丝在未经图案化和图案化衬底生长的荧光显微照片。这些图片进一步证明了 VSMC 在压印后的衬底上能沿着沟槽定向生长，特别是肌动蛋白丝显示拉长的形状；而在未经压印的衬底上，VSMC 则无规则地生长。



(a) 没有图案化的衬底



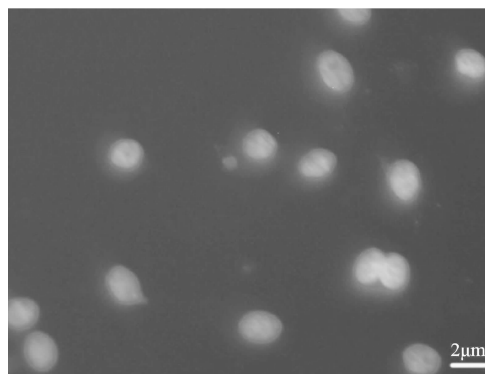
(b) 图案化的衬底 (放大 100 倍)

图 7-23 血管平滑肌细胞生长在不同 PETG 衬底上

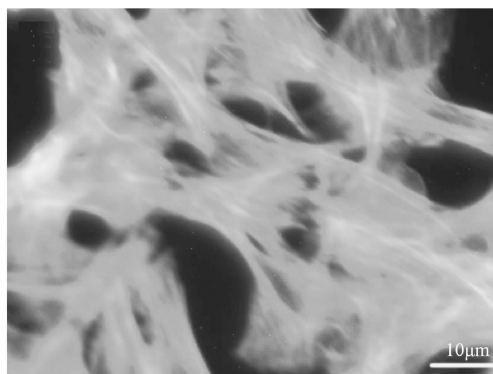
实验中发现沟槽的深度对细胞的生长有重要的影响，如果沟槽太浅，细胞则会平铺在衬底上，图案基本不会对细胞的生长产生定向作用；但如果沟槽太深，细胞就会因为无法摄取足够的营养而死亡。

细胞沿着沟槽的定向生长是跟培养时间有关系的，当细胞种上 24 小时后，沿着沟槽生长的细胞并不多；当进一步培养至 48 小时，沿着沟槽生长的细胞明显增多。

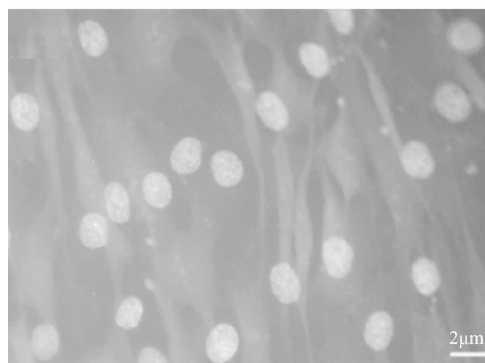
细胞沿着微纳米压印技术的沟槽方向定向生长的现象是由于细胞和图案化衬底间的力学交互作用导致的，而周期性的图案会放大这种作用，使得细胞难以越过高的隆起，结果导致细胞沿着沟槽方向生长。微纳沟槽还有可能对细胞的增殖 (Prolifate)，迁移 (Migration) 和分化 (Differentiation) 产生影响。



(a) 血管平滑肌细胞核在未经图案化的环境下荧光显微照片



(b) 肌动蛋白丝在未经图案化环境下荧光显微照片



(c) 血管平滑肌细胞核在经图案化的环境下荧光显微照片



(d) 肌动蛋白丝在经图案化的环境下荧光显微照片

图 7-24 血管平滑肌细胞核和肌动蛋白丝在图案化前后的荧光显微照片

从这些实验可以看出，精确地控制衬底的物理结构和特性，对于调节细胞组织和细胞生长具有重要的作用，这对组织工程学和细胞生物学、细胞传感器都具有重要的指导意义。

### 7.2.5 纳米压印技术加工的硅纳米线阵列用于生物电子领域

纳米尺度的生物电子器件在直接探测生物分子表面的相互作用时能够得到

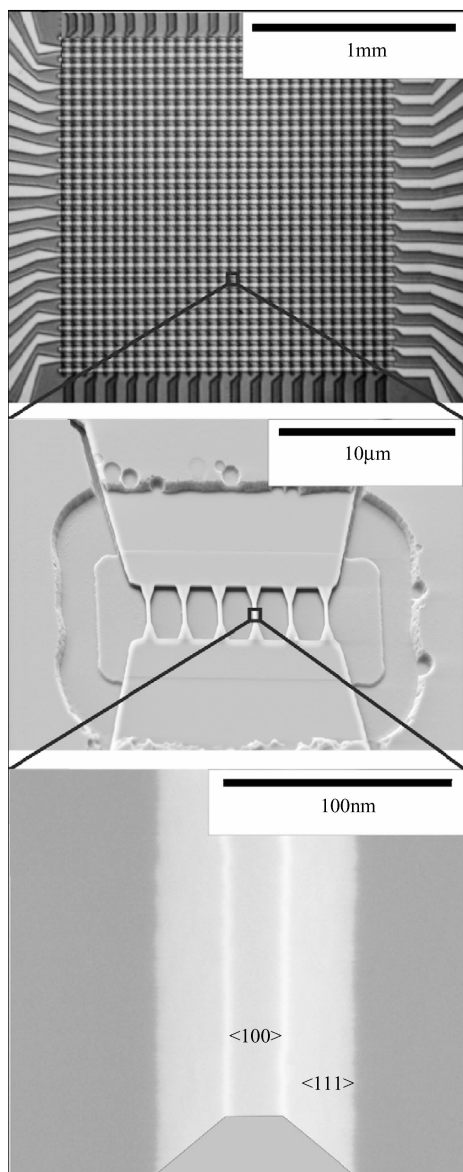




很高的灵敏度，它们的高灵敏度是由于其具有较高的表面积和体积比，快速响应能力和可靠的电学性能。这些器件在生物医疗诊断和生物恐怖袭击早期预警方面起着巨大的作用。Ingebrandt 等<sup>[253]</sup>提出了一种新方法批量加工硅纳米线（Silicon Nanowire, SiNW）阵列，用于进行生物电子领域的应用如生物分子探测。该方法采用纳米压印技术和标准 CMOS 工艺相结合的方法在 4 英寸 SOI 晶圆上加工出高集成硅纳米线场效应晶体管（Silicon Nanowire Field-effect Transistors, SiNW-FET）阵列。由于湿法各向异性刻蚀，SiNW-FET 阵列表面非常光滑，所以 SiNW-FET 表现出优异的电学性能。图 7-25 给出了硅纳米线阵列的照片。呈现梯形状的硅纳米线顶端宽度仅 20nm，底部宽度 100nm，高度为 60nm。这些器件能在不同种类的电解液中进行操作。带有硅氧化物表面的 SiNW-FET 具有线性的 pH 响应，典型的灵敏度值为 40mV/pH。这些器件对缓冲电解液中不同离子强度很灵敏。Ingebrandt 等在对这些器件硅烷化处理后用于生物分子的探测实验。主要在硅线的表面进行了 DNA 分子和维生素 H 分子的实验。实验表明，在 DNA 实验中，观察到了较大的平带电压移动 250mV，在维生素 H 分子实验中也观察到了 33mV 的平带电压移动。基于 SiNW-FET 阵列的器件平台，还可以在硅线表面更进一步进行真实生物阵列的功能性实验，如 DNA 杂交和蛋白质合成实验等。

## 7.2.6 纳米压印技术制备的微阵列在生物医学中的应用

文献<sup>[254]</sup>介绍了纳米压印制备的微阵列在染色体、基因组学、蛋白质组学和组织工程中的应用。DNA 和蛋白质微阵列只需要很少的样品就可以进行实验，而且效率高，但目前仍需提高这类样品的灵敏度和精确度。蛋白质微阵列又可以分为两种：捕获型芯片和作用型芯片，捕获型探测蛋白质的存在并确定数量，作用型测量固定蛋白质和其他蛋白质或者生物分子的实时交互作用。图案化的表面对细胞的伏着、迁移和集成功能组织有着非常重要的作用。传统的光学光刻很难满足组织工程的需要制作出模拟细胞生长的微环境，而纳米压印技术工艺的多样性却可以方便地提供各种细胞生长的微环境。商业通信公司（Business Communications Company）<sup>[255]</sup>的一份调研报告显示 DNA 排序和蛋白质组学（DNA Sequencing and Proteomics）的全球市场将会从 2004 年的 78 亿美元增加到 2009 年的 175 亿美元。



(a)  $32 \times 32$  硅纳米线阵列的微分干涉差显微镜照片

(b) 具有 6 根纳米线的一个传感器节点的电镜照片

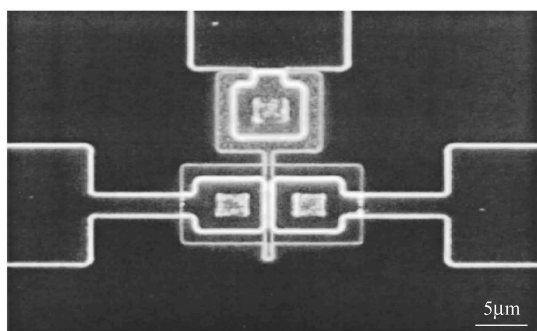
(c) 其中一根硅线 ( $<100\text{ nm}>$ ) 的电镜照片

图 7-25 硅纳米线阵列的照片

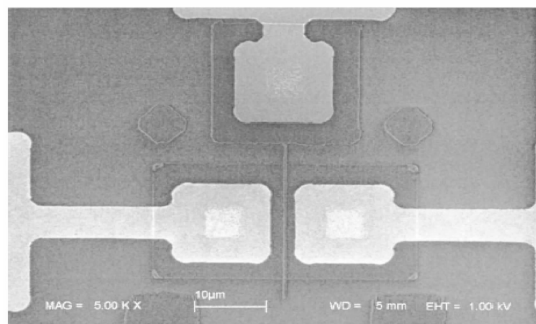


### 7.3 纳米压印技术在电子学领域的应用

为证明纳米压印技术是可以取代传统光刻的技术,就必须在多层纳米压印中达到一定的精度和大面积的均匀性和低的缺陷密度。在4英寸圆片上采用4次纳米压印,得到60nm沟道金属—氧化物—半导体场效应晶体管(MOSFET)<sup>[222]</sup>,该纳米晶体管显示了优良的操作特性。从连续多层工艺的统计数据表明在整个圆片上的平均重叠精度为500nm,当场尺寸缩小时,精度可进一步提高。图7-26即为采用纳米压印技术工艺制作的MOSFET图像,其中,(a)为1 $\mu\text{m}$ 栅长MOSFET的暗场光学图像,(b)为60nm栅长的SEM图像。



(a) 1 $\mu\text{m}$ 栅长MOSFET的暗场光学图像



(b) 60nm栅长的SEM图像

图7-26 采用纳米压印技术工艺制作的MOSFET图像

在惠普,已经用纳米压印技术结合剥离工艺加工出分子存储阵列,其半周期只有65nm<sup>[256]</sup>。加工工艺如图7-27所示。首先一层热塑性胶被旋涂到衬底



上,用模板在 200psi<sup>①</sup> 压力下压印。压印胶在被压后形成沟槽,并留下很薄的一层残留层,用氧气 RIE 去除只需几秒。然后,铂电极沉积到胶的图案上,在丙酮里剥离,得到 65nm 的金属线。接着,用 Langmuir-Blodgett 技术在电极上沉积轮烷,钛保护层直接沉积在分子单层以避免在随后的剥离工艺种损坏。上层的电极图案与下层的电极垂直,但工艺相同。关于电路的测试在文献[257]中进行了报道。

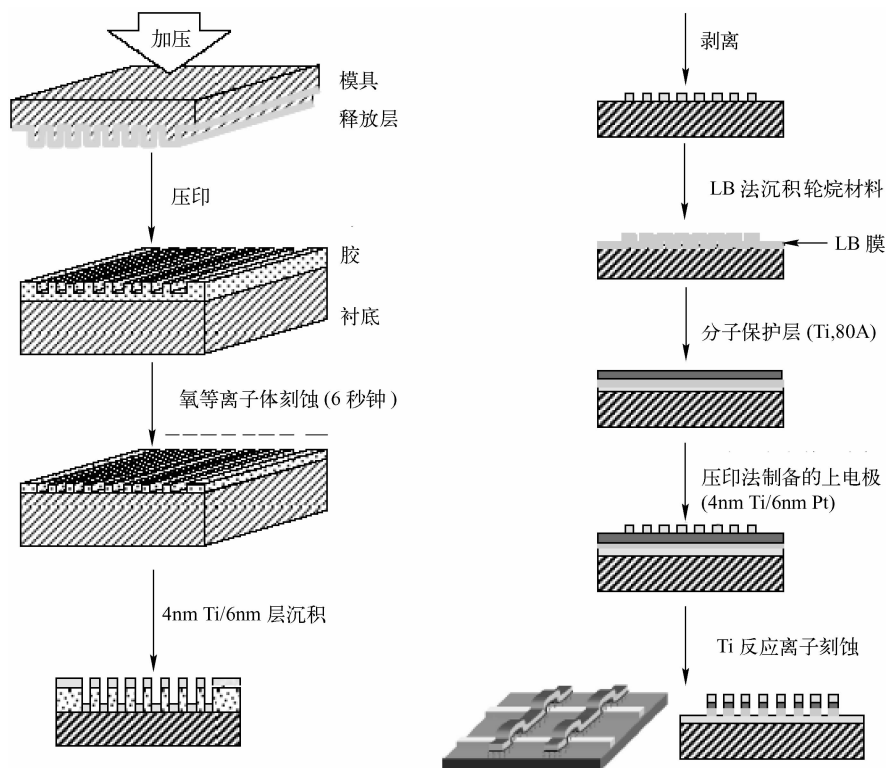


图 7-27 纳米压印技术加工分子存储阵列

此外,纳米压印技术还可以用于加工三维结构<sup>[231,258]</sup>的电路,如交叉电路<sup>[259]</sup>和分子电路<sup>[260]</sup>。

① 1psi = 0.006895MPa



## 7.4 纳米压印技术在磁学领域的应用

近来在磁学和磁性材料上面的进步使得磁性纳米结构成为令人感兴趣的一类材料,既可用于科学研究,也可用于工程开发。磁性纳米结构的研究驱使样品的物理尺寸越做越小。当尺寸小到一定程度时会出现一些新的特性,如旋转扩散长度,载流子平均自由程等<sup>[261]</sup>。已经用纳米压印技术加工出尺寸小到 25nm、周期 150nm 的磁性结构<sup>[72]</sup>。

## 7.5 纳米压印技术在微纳流体领域的应用

微纳流体是新出现的研究领域,微纳流体对研究诸如流体疏运的基础理论,在极端狭小尺度下分子行为和高灵敏单分子探测等都起着重要的作用<sup>[262,263]</sup>。生物分子(如 DNA)与纳米沟槽的相互作用提供了一种探测和分离分子的新途径。尽管加工纳米结构比较容易,将这些结构封闭制成功能性纳流体器件却相对困难。Guo L J 等<sup>[130,229,264]</sup>提出了一种巧妙的解决方案。通常情况下,纳米压印的聚合物厚度都是足够厚以保证有足够的聚合物来填充印章空腔,但 Guo L J 等提出采用很薄的聚合物层进行压印,聚合物就不能完全填充印章空腔,这样整个结构就构成了封闭的纳米沟槽,如图 7-28 所示。该工艺可以调节各参数以预测沟槽宽度和高度,其中,沟槽宽度取决于压印印章上沟槽的宽度,沟槽高度则取决于印章沟槽深度和最初聚合物层的厚度以及印章上凸起宽度与沟槽宽度之比。

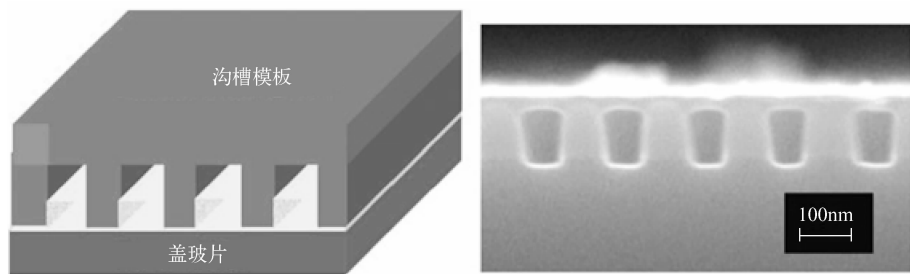
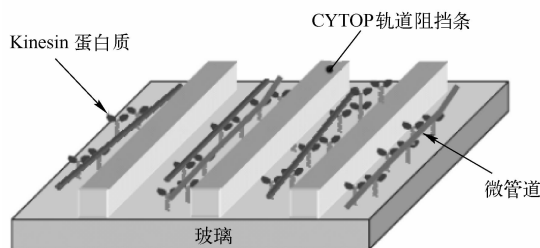


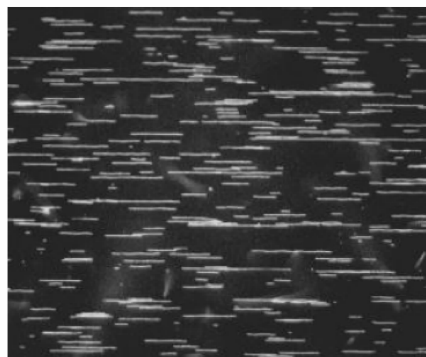
图 7-28 (a) 用印章纳米压印技术浅层聚合物,不完全填充以制备自封闭纳米沟槽,  
(b) 横截面为 75nm × 120nm 压印纳流体沟槽的电镜照片



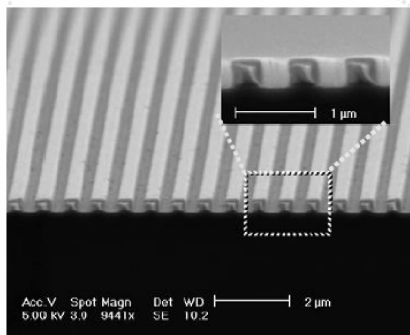
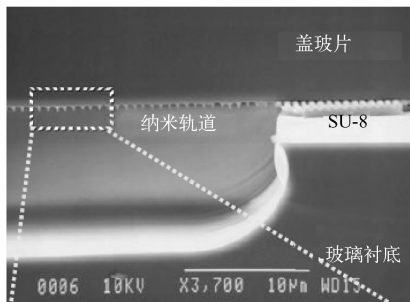
生物上常要求生物分子沿着特定的方向运动，为了控制微管道中的疏运，有必要限制分子的运动，沟槽可以起着很重要的作用<sup>[265]</sup>，沟槽如图 7-29 所示，其中(a)为原理图，(b)为微管道疏运的荧光图，(c)为集成了玻璃微流体沟槽的 SEM 照片。



(a) 原理图



(b) 微管道疏运的荧光图



(c) 玻璃微流体沟槽的 SEM 照片

图 7-29 纳米压印技术加工的微流体器件

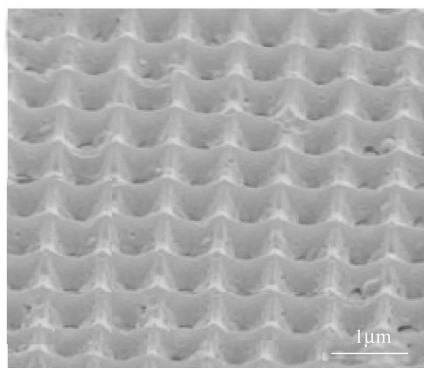
## 7.6 纳米压印技术在光电子领域的应用

有机发光二极管 (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs) 的发光效率对于它的实际推广应用起着决定性作用。目前典型的发光效率只有 20% ~ 30%<sup>[266,267]</sup>，大部分的光在波导模式下失去。发光效率可通过不同的方法加以改进，如随机微结构<sup>[268,269]</sup>、微腔<sup>[270]</sup>、两维光子晶体结构<sup>[271,272]</sup>。当前研究的比较多的是在沉积阳极和有机层之前在光子晶体结构上涂覆一层平面结构，也可以通过形成多层褶皱光子晶体结构的方式来提高发光效率。最近，通过热纳米压印的方法在玻璃上形成了二维周期性褶皱，用于 OLED，被证明可以提高发光效率、减小操作电

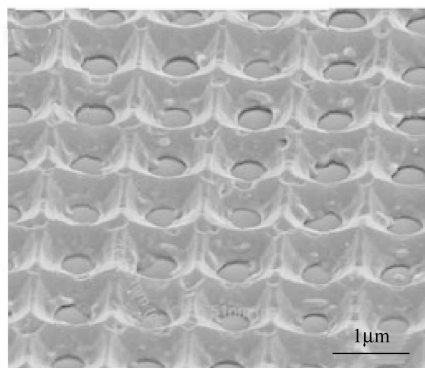


压<sup>[273,274]</sup>。也有研究人员采用紫外纳米压印工艺在室温和低压力条件下加工光子晶体<sup>[275]</sup>，这种方式适用于大面积压印和卷对卷压印，用这样的方法加工出来的褶皱型 OLED 能有效提高发光效率。

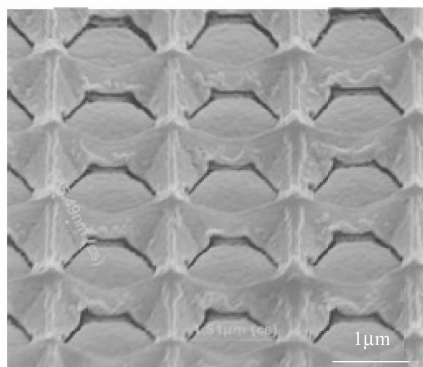
如何提高太阳能电池的光电转换效率一直是科研人员研究的热点。最近文献<sup>[276]</sup>使用纳米压印技术的方法加工出太阳能电池的抗反射层（Anti-Reflection, AR）来提高光转换效率。首先采用电子束光刻和化学湿法刻蚀加工硅模具，然后采用自制的纳米压印技术系统将模具图案转移到硅基底上涂覆的 PMMA 上。随后 PMMA 层从硅基底上剥离，并转移到多晶硅 P-N 结太阳能电池表面上，以作为抗反射层。这种方法简单、成本低，可作为抗反射层大规模使用到太阳能电池上，以提高其性能。该文献中，采用压印的 PMMA 纳米结构（如图 7-30 所示）作为抗反射层后太阳能电池的光收集效率从 10.4% 提升到 13.5%。



(a) 周期700nm



(b) 周期1000nm



(c) 周期1500nm

图 7-30 加工的 PMMA 亚波长结构的电镜照片



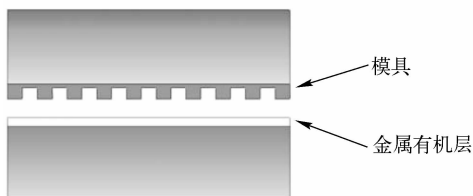
## 7.7 纳米压印技术在其他领域的应用

由于纳米压印技术工艺的简单、直接、快速，因此该工艺有一定的普适性，除上述几个领域外，纳米压印技术还可以在其他很多领域得到应用，这里仅列举几个典型例子。

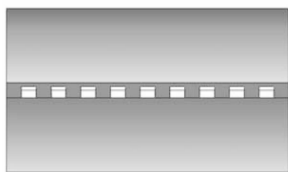
### 7.7.1 纳米压印技术加工铁电原件

电陶瓷的加工也越来越离不开微纳米加工技术中的图案化，包括自顶向下和自底向上的工艺，纳米压印是自顶向下中的一种，可以用于加工电陶瓷的工艺。用纳米压印方法可以批量加工出铁电原件阵列<sup>[277]</sup>，其工艺流程如图 7-31 所示。首先在衬底上旋涂金属有机层铁电阵列前体，随后用纳米压印技术方法在前体中产生高度差，去除模具后，前体通过干燥（300℃）和退火（650℃，1 小时）被转变为铁电材料 PZT。

1. 初始装置



2. 压印



3. 结晶退火



图 7-31 纳米压印方法加工铁电原件阵列流程图





### 7.7.2 纳米压印技术加工探针

自从1979年发明扫描隧道显微镜以来<sup>[278]</sup>，扫描探针显微镜（Scanning Probe Microscopy, SPM）技术一直作为纳米科学技术领域的一种重要途径。SPM有很多种，如常用的原子力显微镜（Atomic Force Microscopy, AFM）包括扫描扩展电阻式显微镜（Scanning Spreading Resistance Microscopy, SSRM），扫描电容显微镜（Scanning Capacitance Microscopy, SCM）和导电式原子力显微镜（Conductive AFM, C-AFM），所有的这些方法都得益于导电型的探针。传统的针尖被涂上一层导电金刚石或金属层，如果采用全金属的针尖，即使有很多磨损也不会降低其电导率。通常的SPM针尖通过对硅的各向异性刻蚀加工，如KOH能在硅的（100）面很好地刻蚀硅，产生与表面呈 $54.7^\circ$ 的侧壁。金属型材料不具备这样的刻蚀性能，所以需要其他加工方法，如纳米管或特殊沉积方法。J. D. Jambreck等<sup>[279]</sup>巧妙采用廉价的紫外纳米压印方法加工出SPM针尖，并且具有高深宽比和极小的针尖半径。纳米压印的模板采用FEI Helios NanoLab 600 聚焦离子束刻蚀而成，为了避免放电效应，在石英衬底上首先用物理气相淀积的方法沉积10nm厚的铬，刻蚀时使用30keV的Ga离子束，为了缩短刻蚀时间，采用相对较高的离子束流9.3nA，结构形成后，再用反应离子刻蚀去除剩余的铬。图7-32给出了圆锥状模板，针尖底部为 $5\mu\text{m}$ ，深度为 $10\mu\text{m}$ 。如果在最后再用较小束流的FIB研磨可以减小侧壁粗糙度。为了减少压印材料和模板之间的粘连，结构化的石英表面被覆盖一层抗黏层（Optool DSX）<sup>[280]</sup>。压印的胶采用微米级的银粒子和紫外可固化聚合物ELX30UV混合而成。压印采用NanoPatterning Stepper NPS300在硅晶圆上进行。图7-33给出了压印好的Ag-聚合物探针倾斜 $52^\circ$ 的电镜照片。压印后，针尖进一步用FIB处理以达到高深宽比和顶端更细小的目的。一个经过FIB进一步处理的高深宽比的探针针尖如图7-34所示，此针尖的总长度约为 $4.65\mu\text{m}$ ，顶端半径只有约40nm，顶端的半径还可以进一步缩小。

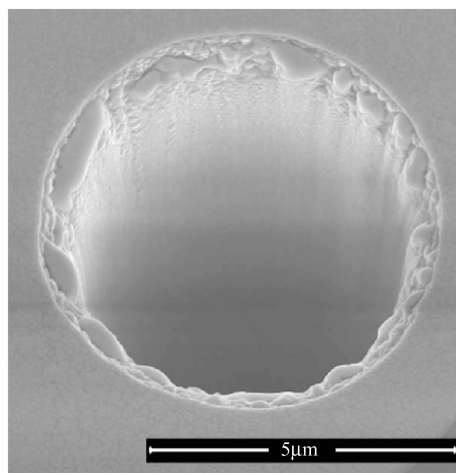


图 7-32 底部直径  $5\mu\text{m}$ ，深度为  $10\mu\text{m}$  的圆锥状针尖模板的电镜照片（倾斜  $52^\circ$ ）

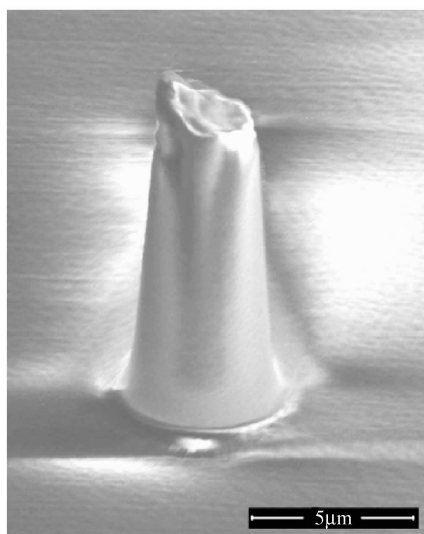


图 7-33 压印好的 Ag-聚合物探针电镜照片（倾斜  $52^\circ$ ）

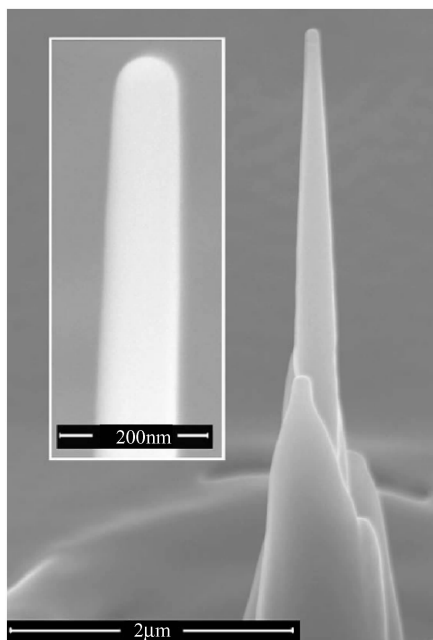


图 7-34 经 FIB 进一步处理后的 Ag-聚合物针尖倾斜  $52^\circ$  的电镜照片，  
顶部插图显示的是针尖顶端的细节

## 第 8 章 纳米压印发展前景

作为对全书的总结，本章先阐述了纳米压印技术自身技术急需解决的问题和其他技术对纳米压印技术提出的挑战，然后介绍了纳米压印技术的一些革新工艺和研究方向，最后讨论了纳米压印技术的发展前景。

### 8.1 纳米压印技术面临的挑战

#### 8.1.1 纳米压印自身技术面临的挑战

Princeton 的 Chou 教授提出的纳米压印技术，得到了史无前例的高分辨率。它是一个简单的工艺，却适合于许多应用领域。但纳米压印技术仍然面临着如下一些挑战：

(1) 热压印需要高温高压 热压印需要将聚合物加热到其玻璃转换温度以上施加压力才能转移印章上的图案，随后降温降压才能脱模，这样的热循环过程容易导致模板和衬底的热膨胀失配，并且相对于所需的加工产率来说从本质上降低了生产效率。为解决热循环问题，Chou 的小组一直在研究一套新的聚合物，它有较低的玻璃转化温度，从而使工艺温度下降到  $100^{\circ}\text{C}$  以下。为了驱动高黏性聚合物位移所加的大外力会引起力学扭曲，并对较脆的硅衬底材料引入了潜在的灾难性失效。大的压力还容易导致昂贵的纳米压印印章在压印后由于应力而遭受损伤。已经有科研人员开始试图采用压印的方法复制印章，以降低印章成本。

(2) 多层套刻 大多数的纳米压印应用通过单步纳米压印技术就可以实现，但有时候，如场效应晶体管（Field Effect Transistors, FETs）需要进行多次压印，这就需要非常高的对准精度，而且要求压印后的图案能和后续器件加工工艺兼容。对于对准来说，虽然纳米压印技术不使用昂贵的光学设备和精确



的载物台,但纳米压印技术接触的本性增加了在压印时对准的难度。目前来说,纳米压印技术在需要精确对准的多层器件的加工还面临一定的困难,尤其是不透明模板使层间对准更为困难。为了解决对准问题,Molecular Imprints 采用了 Moire 图案化技术,达到了  $\pm 7\text{nm } 3\sigma$  的对准精度<sup>[281]</sup>,在惠普,采用了不同的技术路径,他们使用了类似光学鼠标中用到的移位技术,潜在的能力可以达到 1/40 像素的分辨率,这个相对于装备了高端数码相机的高性能显微镜达到的 10nm 水平<sup>[282]</sup>。

(3) 印章/模板加工 由于纳米压印技术采用的是  $1\times$  印章/模板,而不是光学光刻中使用的  $4\times$  模板,因此纳米压印技术模板能容忍的缺陷非常少,对模板的要求很高,这样就需要花费成本在模板检测上,也相应的增加了加工模板的费用。但这个相比于光刻光刻中要用到的光学投影模板和提供光学临近矫正 (Optical Proximity Correction, OPC) 的小特征尺寸图形来说,纳米压印技术模板的加工挑战也不是难以克服。找到纳米压印技术模板中的缺陷,移动缺陷或修正缺陷都要求高级的检测工具、修正工具。另外,缺陷检测需要 SEM 和 AFM 工具。由于纳米压印技术是接触式光刻,因此印章需要较频繁的在线检测,也增加了纳米压印的总成本。

(4) 粘连问题 纳米压印技术印章和压印胶是直接接触的,尽管分别对印章进行了抗黏处理,对压印胶进行了抗黏方面的改性,但黏连问题仍然或多或少存在并影响着纳米压印工艺的进一步发展,尤其是印章的污染和压印图案的精度方面。

(5) 产量问题 目前,影响纳米压印技术应用的一个关键因素是产量。对产量有影响的因素包括印章大小,图形的高密度,优质抗黏层的缺乏,聚合物成型时间,压印温度和压力及印章寿命等。

(6) 复杂图案复制易产生缺陷 在纳米压印复制复杂图案时容易产生缺陷。在复制微米级别的图案时,由于有较多的聚合物需要位移,因此有可能产生局部位移不到位的问题;而在复制纳米级别的图案时,可能由于粘连等问题而在脱模阶段产生拉断等缺陷。

(7) 标准化问题 通用性,即质量控制标准问题,需要对压印质量因素和指标达成一致,而且有必要开发一种高效率的质量检测方法。而标准化则涉及设计方法和理论的问题。

(8) 纳米压印技术不容易加工化合物材料,如 GaAs 和 InP 等。



## 8.1.2 纳米压印技术面临的其他技术挑战

在微电子的下一代光刻技术中，纳米压印技术面临众多技术的挑战，它们和纳米压印技术一样都有各自的优缺点。在衡量下一代光刻技术时要综合考虑分辨率、可靠性、速度和对准精度等因素。

光学光刻是非常昂贵的工艺。从历史可以看出，光学曝光工具的成本呈指数增长。即使在  $\lambda = 157\text{nm}$  和  $13.5\text{nm}$  时的基本问题被克服，工具成本的指数增加更加严峻。除了曝光工具的成本，还有与工艺材料、环境控制、复杂掩模等相关的其他成本，这些使下一代光刻成为高风险的产业。收回成本的唯一途径就是拥有高产量、长的工具寿命、长的掩模板寿命和优良的尺寸重现精度，无论是在一个芯片内还是芯片间、圆片间<sup>[2]</sup>。物理限制和昂贵的成本使传统的减小光波长的方法在更小特征尺寸时变得不切实际。

浸入式光刻技术用水来代替空气，可以提高光刻系统的数值孔径而提升分辨率。在 ITRS2003 版本中，增加了浸入式光刻，作为  $45\text{nm}$  节点的解决方案。近年来，浸入式光刻发展非常迅速，获得了产业界持续发展的信心。在 ITRS2009 版本中，改进的浸入式光刻有可能成为  $22\text{nm}$  甚至  $16\text{nm}$  节点的解决方案。浸入式光刻技术面临的难题有如何采用新的高折射率的液体以取代水而获得更高的 NA，另外还有温度不均匀和气泡等问题。

极紫外光刻波长很短，可以大幅提升分辨率。并且这种技术不需要使用 OPC（光邻近效应的图形补偿）技术等，大大降低了掩模成本。在 ITRS2009 版本中，已将 EUV 光刻列为小于  $22\text{nm}$  甚至  $11\text{nm}$  节点的可能解决方案。其面临的挑战有：掩模板很特殊，其制作比较困难；设备的成本很高。另外由于极紫外光非常容易被吸收，所以不能使用传统的穿透式光学系统，光学系统（透镜等）和掩模板都要采用反射式传递图形信息，但是反射式光学系统难以设计成大的 NA。

电子束光刻利用尺寸非常小的电子束在光刻胶上直写，不需要掩模板，可以用电磁场聚焦，易于控制。现在主要用于掩模板的制作。可以作为  $10\text{nm}$  的潜在解决方案。但是由于这种技术需要较长时间刻写，而且需要昂贵的设备，所以很难批量化生产。

离子束投影光刻与电子束直写光刻技术类似，不需要掩模板，应用高能粒子束直写。粒子束的散射没有电子束那么强，所以具有更好的分辨率。由于其产能



很低,作为下一代光刻技术已没有优势。现在主要用于:掩模板的修复,监测和修复 IC 电路。

双重图形光刻 (Double Patterning Lithography) 是将设计版图分成两块掩模板以降低光刻图形间距要求的技术。在 ITRS2006 修正版中,将双重图形光刻作为潜在的 45nm 光刻解决方案之一。在 ITRS2009 版中,该技术有望用于 22nm 节点。双重图形光刻的基本思想是将一套高密度的电路图分解成为两套独立的、密度低一些的图形。它的基本步骤是先印制一半的图形,显影,刻蚀;然后重新旋涂一层光刻胶,再印制另一半的图形,最后利用硬掩模或者是选择性刻蚀来完成整个光刻过程。如果配合浸入式光刻技术或者更进一步采用多次图形光刻 (Multiple Pattern),可能将该技术推至 16nm 的水平。双重图形光刻面临的主要挑战有:掩模板的制作、产能降低和两次曝光之间的套刻精度。

纳米压印是一种高产能、低成本、高分辨率的光刻技术。图形的分辨率直接决定于模板的分辨率。图形精度可以达到 5nm。纳米压印技术自从发明以来受到了人们的广泛关注。纳米压印技术避免了多次使用相当昂贵的传统光刻方法,只需使用一次光刻或其他刻蚀技术就可以制造出可靠的印章,然后印章可以用于大量生产成百上千的复制品。它有能力生产出速度更快、成本更低,尺寸更小的芯片,因此成为下一代光刻技术的有力竞争者。ITRS2009 中,紫外纳米压印技术作为 22nm、16nm 甚至 11nm 的潜在解决方案。

ITRS2009 中,在 11nm 节点,其他纳米压印技术潜在的竞争技术还有无掩模光刻 (Maskless Lithography, ML2) 和干涉光刻 (Interference Lithography)。虽然目前无掩模光刻工具已问世,但总体产出率仍然低下,无掩模光刻优点是其拥有相对较低的成本。干涉光刻优点是不需要复杂的光学系统和掩模板,但通常只能加工规则的细图案阵列。

上述所有工艺都是基于刻蚀的图案化技术,都是自顶向下 (Top-Down) 的方法。这类方法适合于加工有较好空间分辨率和对准精度的结构,但这类方法所能达到的结构尺寸要比最小的纳米尺度大的多。所以科研人员积极寻找其他非自顶向下的方法,即利用原子和分子从底层构建纳米结构。这种自低向上 (Bottom-Up) 方法的缺点是所得到的纳米结构定位的随机性,因此精度受到影响。自组装方法也被收录到 ITRS2009 版本中。

在微纳米图案加工方面,纳米压印面临的主要技术竞争对手是软刻蚀技术。Whitesides 小组开发的软刻蚀技术是具有开创性的,它可以结合不同的功



能材料加以使用；使用柔性模板还可图案化弯曲的表面。然而，软刻蚀也有缺点，如分辨率不够高，模板的扭曲减小层间对准的潜力并导致临界尺寸的变化。

## 8.2 纳米压印技术的发展前景

### 8.2.1 纳米压印技术的创新技术

纳米压印技术一经提出，就得到了各国科学家的广泛重视，目前，已经提出多种纳米压印相关的或者改进的工艺，这里仅仅列举几个有代表性的例子。

#### 8.2.1.1 反向纳米压印技术

纳米压印通常需要加热到聚合物  $T_g$  以上  $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ ，才能使聚合物黏度大幅度降低，以便施加合适的压力就可以完成压印过程。但对于微米和纳米图案化，特别是在聚合物功能材料上直接进行图案化，往往需要在低温度、低压力下进行。这一方面是出于特定应用需求或受限于衬底特性，如特定样品不能在高温下进行实验；另一方面是如果印章和衬底是不同材料构成的，它们拥有不同的热膨胀系数，高温会导致在纳米压印热循环过程中产生较多的应力，并可能给印章和样品间的对准带来不利影响<sup>[130]</sup>。为了解决这些问题，Matsui 等提出了室温纳米压印技术，他们采用旋涂玻璃或 Hydrogen Silsequioxane (HSQ) 作为压印胶材料<sup>[283]</sup>，但所需的压力却非常高，因为他们使用的无机材料具有较大的模量。文献<sup>[258]</sup>提出了反向纳米压印技术 (Reverse Nanoimprinting)，他们用反向纳米压印技术压印了几种热塑性材料，如 PS (聚苯乙烯)、PC (聚碳酸酯) 和 PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯)，并取得了不错的压印结果。图 8-1 给出了反向纳米压印的流程图，8-2 则给出了压印的 350nm 线条间隔 PMMA 光栅的电镜照片，该实验反向纳米压印技术的温度为  $105^\circ\text{C}$ ，与 PMMA 的  $T_g$  相同。该项工艺技术成功的关键是印章比衬底有更低的表面能，这样聚合物薄膜就会与衬底有更好的黏结性能，从而容易从印章中脱离<sup>[130]</sup>。



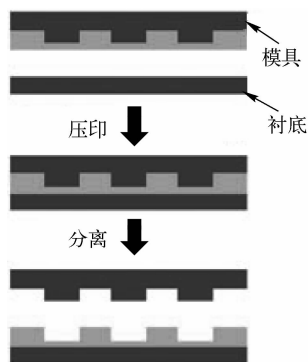


图 8-1 反向纳米压印的流程图

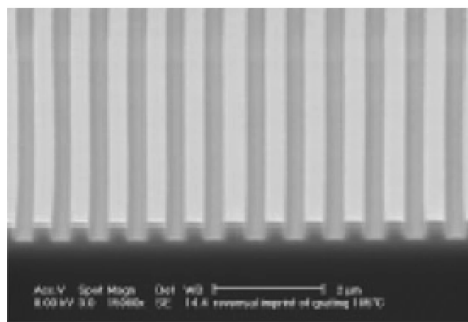


图 8-2 压印的 PMMA 光栅的电镜照片

由于反向纳米压印技术不需要在衬底上涂覆聚合物胶体，可以采用这项技术将图案转移到不平整的衬底上、柔性衬底上或者已经有图案结构的衬底上。这是该项技术的一大优点。反向纳米压印技术的另一个优点是可以方便地制备三维结构，尤其是在聚合物衬底上。

### 8.2.1.2 纳米压印技术融合光学光刻技术

为了克服复杂图案复制时产生诸如复制不完全、聚合物残留厚度不一致等问题，文献[68]开发了一种新技术，该技术将光学光刻与纳米压印技术结合在一起，称为 CNP (Combined Nanoimprint and Photolithography) 技术，该技术能充分利用两种技术各自的优点，弥补各自的不足。CNP 的技术流程图如图 8-3 所示。图中的混合印章由透紫外光材料构成，既作为光学光刻的掩膜版又是纳米压印的印章。印章上的凸起结构为纳米结构，用于压印；微米尺度的金属层嵌入印章中作为光学光刻中的掩模，这种印章加工的详细过程可参考文献[284]。混合印章首先通过加温加压进行压印，然后处于紫外光照射下，分离印章和衬底后，衬底被置入显影液去除不必要的光刻胶，这样就在衬底上形成了微纳米结构的复杂图案。

总的来说，CNP 方法具有四个优点：①使用 CNP 能够实现包括大尺寸结构和纳米图案结构的任意图案的一步成型，这点对功能器件的加工非常重要。②因为仅纳米尺度的凸起结构压入聚合物，因此只需要很小的压印力使得很少的聚合物实现位移即可。③由于大尺寸结构通过掩模板实现，因此减少了混合印章的复杂度，这简化了聚合物残留层厚度的分布，使得去除残留层变得容易。



④提高了生产效率，因纳米压印技术纳米结构耗时非常短<sup>[130]</sup>。

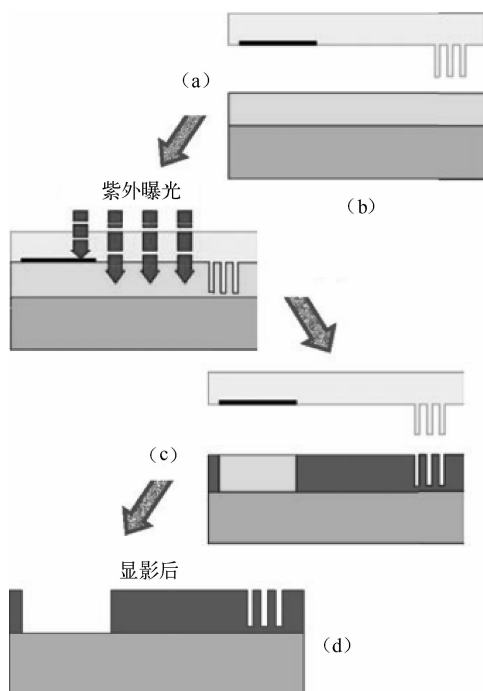


图 8-3 采用混合掩模板的 CNP 流程图

### 8.2.1.3 卷对卷纳米压印技术

文献[69]采用连续卷对卷纳米压印工艺（Roll-to-Roll Nanoimprint Lithography, R2RNIL）在柔性塑料衬底上加工出了双层金属线栅偏振器，并测量了其性能。双层金属线栅偏振器要比单层金属线栅偏振器和传统偏振器有很多优点，如较高的偏振效率和易于加工等特点。

首先将含氟聚合物模板固定在马达驱动的滚筒上，压印胶被不断涂覆到柔性的 PET 衬底上并被移动到压印区域，然后滚筒上的模板压印紫外光可固化的压印胶，胶材料迅速填充模具空腔，得到线宽 70nm 的光栅结构，接着通过紫外光固化，固化后的图案随着 PET 的移动而脱离模板。最后铝金属薄膜被沉积到聚合物光栅结构上形成双层金属线栅。工艺流程图如图 8-4 所示。卷对卷压印的整个工艺，从涂覆胶到脱模，都



是在电动机的作用下连续和同步进行的。初步实验表明制备的双层金属线栅偏振器消光比超过 1000。

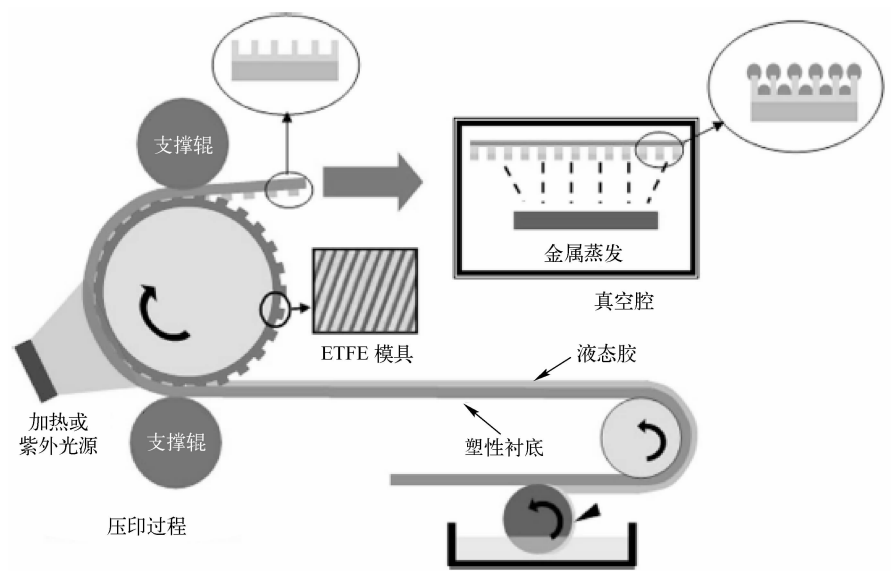


图 8-4 用于制备双层金属线栅偏振器的卷对卷纳米压印技术工艺示意图

## 8.2.2 纳米压印技术的研究方向

尽管纳米压印技术已经取得了相当大的成功，但要成为商品生产的流行工艺，还存在一系列问题有待解决。纳米压印未来的主要研究方向有：

(1) 关于图案质量的检验、重复制作的一致性问题的，需要制定出合理的参数标准，并且找到有效的检测手段。

(2) 关于印章与聚合物的黏连，需要找到高抗黏连的材料涂镀在印章表面并且形成极薄的单分子层，找到与印章黏连较小但与衬底结合较牢的聚合物。

(3) 聚合物在压印时的流动性问题，要在不太高的温度下就有好的流动性，在不太大的压力下就能充满整个印章的凹处。

(4) 更加有效地提高印章的使用寿命。

(5) 提高多层压印时的套刻精度，才能有希望在微电子工艺中被采用为下一代光刻技术。



(6) 目前理论和模拟很多还处于定性阶段, 定量研究还处于早期阶段。因此也要加大对纳米压印理论、仿真的研究和定量研究。

### 8.2.3 纳米压印技术展望

诺贝尔奖获得者海·罗雷尔在 1993 年就指出, “许多人认为纳米科技仅仅是遥远的未来基础科学的事情, 而没有什么实际意义。但我确信纳米科技现在已具有与 150 年前微米科技所具有的希望和重要意义。150 年前, 微米成为新的精度标准, 并成为工业革命的技术基础, 最早和最好地学会并使用微米技术的国家都在工业发展中占据了巨大的优势。同样, 未来的技术将属于那些明智地接受纳米作为新标准, 首先学习和使用它的国家”。纳米科技对于人类生产和生活方式将产生重大的影响, 对促进传统产业的改造和升级意义重大, 并且纳米科技将有可能引发下一场工业革命, 成为 21 世纪经济的新增长点。纳米科技的兴起对我国提出了严峻的挑战, 也为我国实现跨越式发展提供了难得的机遇。然而目前我国对纳米科技方面的研究侧重于纳米材料, 纳米器件的研究水平和应用程度相对薄弱, 而这恰恰标志着一个国家纳米科技的总体水平, 对信息产业及社会、经济、国防的关联度最大, 需要的投入也最大<sup>[36]</sup>。而纳米器件的加工离不开纳米结构的制作, 因此必须大力推广纳米极端尺寸加工技术。一个国家和地区纳米加工技术和相关设备的研发水平, 直接反映该国家和地区在纳米科技领域的总体实力, 也是纳米科技重要及关键的领域。

光学光刻技术是一持续发展的技术, 无论是以前的 I-line 和深紫外光刻机, 还是现在的 EUVL、193nm 和 157nm 技术 (包括使用或不使用沉浸技术) 都是使用光来转移图案到光刻胶上。现代光学光刻机公司每年的利润超过 10 亿美元, 这使新兴的纳米压印技术公司捉襟见肘。纳米压印技术要想超过光学光刻, 首要的目标是定位在低端市场, 而不是与半导体加工厂直接竞争, 这样才能找到立足点。因为半导体厂需要的光刻技术要求高分辨率、高性价比, 具备很好的均匀性和精确的对准。纳米压印技术目前只具有高分辨率和廉价、高产量的特点, 还有许多困难要克服, 而半导体厂是光学光刻极力维护的高端市场。最近纳米技术的发展导致了一些纳米器件的商业化, 这就要求一种不需要拥有光学光刻全部功能的, 但又可以有高分辨率的光刻技术, 这就给纳米压印技术提供一个很好的起始客户群, 促进了纳米压印技术的进一步发展, 从而在将来能与光学光刻技术竞争。



纳米压印技术是近十五年发展与成熟起来的一项高分辨率、高产量、低成本的全新纳米结构制造技术。纳米压印技术图案化方法工艺简单，它的分辨率不受光波衍射的限制。实验装置的廉价、不需要能量束是纳米压印技术相对于光学光刻的主要特点。除了可能在微电子、光电子产业中替代传统的光刻技术外，还可广泛地应用于制造微纳器件，如微纳机电系统、太阳能电池、生物芯片、微型化学反应器、微型化学分析仪和高灵敏度微型传感器等众多高科技领域，目前，这一技术已经开始从实验室科学研究走向工业生产制造。

可以预测在不久的将来，将会开发出理想的印章抗黏处理方案和新型压印聚合物材料，以更好地满足纳米压印技术的要求。毫无疑问，新材料和对工艺的新改进将会推动纳米压印技术的持续进步。

纳米压印光刻技术在批量化的高分辨率纳米级结构加工领域具有广阔的前景，甚至在不久的将来成为这一领域的主流技术。纳米压印技术特别适合于光子学、光通信、有机电子和生物化学分析领域，因为这些应用不需要彻底的模板检查。另外，这种技术还可以适用多种材料，如惰性聚合物和活泼的化合物，这就使得该技术可以被用于基于有机体的光电子器件。

紫外纳米压印技术似乎是满足将来的硅基，甚至未来有可能的碳基微电子技术严格要求的最优压印选择。因为其可以相对容易地获取压印工具、模板和压印胶并实践该技术，运用这些来解决一些悬而未决的问题，如缺陷和叠层对准。如果这些问题能被解决，压印技术可能成为真正的下一代光刻技术，其特征尺寸达到小于 10nm 是完全可行的。

随着纳米压印使用材料和工艺的持续改进，必将进一步促进纳米压印技术的发展，从而使纳米压印技术可以应用在更多的领域。

# 参 考 文 献

- [1] Moore G. E. Cramming more components onto integrated circuits, Electronics, 1965, 38 (8), 114 – 117.
- [2] Sreenivasan S. V. , Willson C. G. , Schumaker N. E. et al. Low-Cost Nanostructure Patterning Using Step and Flash Imprint Lithography. In Peckerar M. C. , Postek M. T. , Proceedings of SPIE, 2002, 4608, 187 – 194.
- [3] M. Switkes and M. Rothschild, Immersion lithography at 157 nm, J. Vac. Sci. Technol. B, 2001, 19 (6), 2353 – 2356.
- [4] Smith B. W. , Bourov A. , Fan Y. F. , et al. , Amphibian XIX: An Immersion Lithography Microstepper Platform, In Smith B. W. , Proceedings of SPIE Optical Microlithography XVIII, Bellingham, WA, 2005, 5754, 751 – 759.
- [5] Gil D. , Brunner T. A. , Fonseca C. , Seong N. , Immersion lithography: New opportunities for semiconductor manufacturing, J. Vac. Sci. Technol. B 2004, 22 (6), 3431 – 3438.
- [6] Rothschild M. , Bloomstein T. M. , Kunz R. R. , et al. , Liquid immersion lithography: Why, how, and when? J. Vac. Sci. Technol. B 2004, 22 (6), 2877 – 2881.
- [7] 李壮. 纳米浸入式光刻技术工业化在即. 中国高新技术产业导报, 2005 – 7 – 18 .
- [8] 翁寿松. 193nm 浸入式光刻技术独树一帜, 电子工业专用设备, 2005, 126 : 11.
- [9] 杨向荣, 张 明, 王晓临, 曹万强, 新型光刻技术的现状与进展, 材料导报, 2007 年 5 月第 21 卷第 5 期, 102 – 104.
- [10] 王守绪, 何为, 孙睿. 图形化技术在纳米器件制造中的应用研究进展. 材料导报, 2006 – 9.
- [11] 童志义. 光学光刻的极限. 电子工业专用设备, 2004, (108) : 4.
- [12] 任黎明, 王文平, 陈宝钦, 等. 纳米级精细线条图形的微细加工. 半导体学报, 2004, 25 (12) : 1722.
- [13] 董立军, 陈大鹏, 等. 50nm X 射线光刻掩模制备关键技术. 核技术, 2004 年 02 期.
- [14] 谢常青, 陈大鹏, 等. 50nm 及 50nm 以下同步辐射 X 射线光刻光束线设计, 2004 27 (5) .
- [15] Becker E. W. , Ehrfeld W. , Hagman P. , et al. Fabrication of microstructures with high as-

- pect ratios and great structural heights by synchrotron radiation lithography, galvanofarming and plastic moulding (LIGA process). Microelectronic Engineering, 1986, 4: 35 – 56.
- [16] Romankiw L. T. , A path: from electroplating through lithographic masks in electronics to LIGA in MEMS, Electrochimica Acta, 1997, 42 (20 – 22): 2985 – 3005.
- [17] Hirata Y. LIGA process - micromachining technique using synchrotron radiation lithography - and some industrial applications. Nucl. Instrum. Meth. B, 2003, 208: 21 – 26.
- [18] Singleton L. Manufacturing aspects of LIGA technologies. J Photopolymer Sci. Tech. 2003, 16 (3): 413 – 421, 2003.
- [19] 陈迪, 赵旭. LIGA 技术及其应用. 高技术通信, 1996, 6 (9): 60 – 62.
- [20] 俞鹰. 一种实用的超微技术——LIGA 技术及其应用, 制造技术与机床, 1994 (3): 38 – 42.
- [21] Guckel H. , LIGA and LIGA-like processing with high energy photons, Microsystem Technologies, 1996, 2 (3): 153 – 156.
- [22] Lorenz H. , Despont, M. , Vettiger P. et al. Fabrication of photoplastic high – aspect ratio microparts and micromolds using SU-8 UV resist. Microsystem Technologies, 1998, 4: 143 – 146.
- [23] Hoa C. H. , China K. P. , Yang C. R. , et al. Ultrathick SU-8 mold formation and removal, and its application to the fabrication of LIGA-like micromotors with embedded roots. Sensors and Actuators A, 2002, 102: 130 – 138.
- [24] Hesch K. , Arnold J. , Dasbach U. , Combination of excimer laser micromachining and replication processes suited for large scale production, Applied Surface Science, 1995, 86: 251 – 258.
- [25] Chao-Min Cheng, Ren-Haw Chen, Experimental investigation of fabrication properties of electroformed Ni-based micro mould inserts, Microelectronic Engineering, 2004, 75: 423 – 432.
- [26] Huber R. , Conrad J. , Schmitt L. , et al. Fabrication of multilevel silicon structures by anisotropic deep silicon etching, Microelectronic Engineering, 2003, 67 – 68: 410 – 416.
- [27] Chen D. , Yang F. , Tang M. et al. DEM microfabrication technique and its applications in bioscience and microfluidic systems”; Proceedings of SPIE, 2001, 4601: 205 – 209.
- [28] 陈迪, 张大成, 丁桂甫, 等. DEM 技术研究, 微细加工技术, 1998, (4): 1 – 6.
- [29] <http://www.microchem.com/>
- [30] 宋满仓, 张巧丽, 王敏杰, 赵丹阳. 微成型领域的关键技术, 中国塑料, 2003, 17 (9): 6 – 10.
- [31] 崔铮. 微纳米加工技术及其应用综述, 物理, 2006, 35 (1), 34 – 39.
- [32] 李志平, 严正, 陈占春. 注射成型的微型化——微注射成型技术, 塑料工业, 2004, 32 (5), 23 – 25.
- [33] Ong N. S. , Koh Y. H. , Fu Y. Q. , Microlens array produced using hot embossing process,



Microelectronic Engineering, 2002, 60, 365 – 379.

- [34] Lee G. -B. , Chen S. -H. , Huang G. -R. , et al. Microfabricated plastic chips by hot embossing methods and their applications for DNA separation and detection, Sensors and Actuators B, 2001, 75, 142 – 148.
- [35] 许忠斌, 黄步明, 吴舜英. 光盘基片精密注射成型技术, 中国塑料, 2003, 17 (4), 61 – 64.
- [36] 白春礼. 中国纳米科技研究的现状及思考. 物理, 2002 年, 31 卷第 2 期, 65 – 70.
- [37] Chou S. Y. , Krauss P. R. , Renstrom P. J. , Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers, Appl. Phys. Lett. 1995, 67, 3114 – 3116.
- [38] Fan X. , Zhang H. , Liu S. , et al. , NIL - A low-cost and high-throughput MEMS fabrication method compatible with IC manufacturing technology, Microelectronics Journal 37 (2), 121 – 126.
- [39] Hansen M. , Nilsson D. , Johansen D. M. , et al. , A nanoimprinted polymer lab-on-a-chip with integrated optics, In Goodman T. D. Proceedings of SPIE-Advancements in Polymer Optics Design, Fabrication, and Materials, 2005, 5872, 81 – 87.
- [40] Luesebrink H. , Glinsner T. , Hangweier P. , NILCom? - Commercialization of nanoimprint lithography nanoimprint lithography beyond semiconductor, VDI Berichte, 2005, (1920), 287 – 292.
- [41] Miyauchi A. , Haginoya C. , Andou T. , Nanoimprint technology and applications, INTERMAG ASIA 2005: Digests of the IEEE International Magnetics Conference, Nagoya, 2005, 159 – 160.
- [42] Yan X. -M. , Kwon S. , Contreras A. M. , et al. , Fabrication of dense arrays of platinum nanowires on silica, alumina, zirconia and ceria surfaces as 2-D model catalysts, Catalysis Letters, 2005, 105 (3-4), 127 – 132.
- [43] Wang J. , Kostal H. , Nanoimprint lithography enables fabrication of subwavelength optics, Laser Focus World, 2005, 41 (12), 76 – 81.
- [44] Rowland H. D. , Sun A. C. , Schunk P. R. , et al. , Impact of polymer film thickness and cavity size on polymer flow during embossing: Toward process design rules for nanoimprint lithography, Journal of Micromechanics and Microengineering, 2005, 15 (12), 2414 – 2425.
- [45] Naito K. , Ultrahigh-density storage media prepared by artificially assisted self-assembling methods, Chaos, 2005, 15 (4), 1 – 7.
- [46] Lee H. -J. , Soles C. L. , Ro H. W. , et al. , Nanoimprint pattern transfer quality from specular x-ray reflectivity, Applied Physics Letters, 2005, 87 (26), 1 – 3.
- [47] Jiao L. , Gao H. , Zhang G. , et al. , Fabrication of metallic nanostructures by negative nanoimprint lithography, Nanotechnology, 2005, 16 (12), 2779 – 2784.



- [48] Hsu Q. C. , Wu C. D. , Fang T. H. , Studies on nanoimprint process parameters of copper by molecular dynamics analysis, *Computational Materials Science*, 2005, 34 (4), 314 – 322.
- [49] Chen H. J. H. , Liu J. F. , Hsu Y. J. , et al. , Fabrication of Au nanowires on hydrogen silsesquioxane by nanoimprint transfer, *Nanotechnology*, 2005, 16 (12), 2913 – 2918.
- [50] Luesebrink H. , Glinsner T. , Jakeway S. C. , Crabtree, H. J. et al. , Transition of MEMS technology to nanofabrication, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2005, 5 (6), 864 – 868.
- [51] Bogdanski N. , Wissen M. , Scheer H. -C. , Pattern-induced non-uniformity of residual layers in nanoimprint lithography, In, Uwe F. W. Behringer, *Proceedings of SPIE - 21st European Mask and Lithography Conference*, 2005, 5835, 282 – 289.
- [52] Maury P. , Escalante M. , Reinhoudt D. N. , et al. , Directed assembly of nanoparticles onto polymer-imprinted or chemically patterned templates fabricated by nanoimprint lithography, *Advanced Materials*, 2005, 17 (22), 2718 – 2723.
- [53] Kehagias N. , Zelsmann M. , Sotomayor Torres C. M. , Polymer optical devices made by reverse and 3D nanoimprint lithography, In, McInerney J. G. , Farrell G. , Denieffe D. M. , et al, *Proceedings of SPIE - Opto-Ireland 2005: Optoelectronics, Photonic Devices, and Optical Networks*, 2005, 5825, 654 – 660.
- [54] [http: //www. itrs. net/](http://www.itrs.net/)
- [55] Special Report 2003 *Technol. Rev.* 106 36.
- [56] Gaugiran S. , Feilleux R. , Sourd C. Leaching mechanisms in immersion lithography with or without top coat, *Microelectronic Engineering*, 2007, 84 (5 – 8), 1054 – 1057.
- [57] Lim C. -M. , Eom T. -S. , Kim S. -M. , et al. , Study on the Shoreline for Water Immersion ArF Lithography, In, Bruce W. Smith, *Proceedings of SPIE- Optical Microlithography XVI-II*, Bellingham, WA, 2005, 5754, 1056 – 1062.
- [58] Murthy, S. et al. (2005) S – FIL technology: cost of ownership case study. *Proc. of the International Society for Optical Engineering (SPIE)* 5751, 964 – 975.
- [59] Cobburn M, Johnson S, et al. Step and flash imprint lithography: an alternative approach to high resolution patterning, *Proc. SPIE*, 1999, 3676: 379.
- [60] Ruchhoeft P et al 1999 *J. Vac. Sci. Technol. B* 17 2965.
- [61] Bailey T C et al 2002 *Microelectron. Eng.* 61 – 2 461.
- [62] Dauksher W J et al 2002 *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 2857.
- [63] Bailey T, Choi B J, Colburn M, Meissl M, Shaya S, Ekerdt J G, Sreenivasan S V and Willson C G 2000 *J. Vac. Sci. Technol. B* 18 3572.
- [64] Resnick D J et al 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* 21 2624.
- [65] Hua Tan, Andrew Gibertson, et al. Roller nanoimprint lithography. *J. Vac. Sci. Technol.*



B. 16 (6), Nov/Dec 1998.

- [66] Stephen Y Chou, Chris Keimel, et al. Ultrafast and direct imprint of nanostructures in silicon, *Nature*, 2002 – 4.
- [67] L R Bao, X Cheng, X D Huang, L J Guo, S W Pang, A F Yee, et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* 2002, 20, 288.
- [68] X. Cheng and L. J. Guo, " One-Step Lithography for Various Size Patterns with a Hybrid Mask-Mold," *Microelectron. Eng.* Vol. 71 (3 – 4) pp. 288 – 293, 2004.
- [69] Se Hyun Ahn, Jin-Sung Kim and L. Jay Guo, Bilayer metal wire-grid polarizer fabricated by roll-to-roll nanoimprint lithography on flexible plastic substrate, *J. Vac. Sci. Technol. B* 2007, Volume 25, Issue 6, pp. 2388 – 2391.
- [70] Se Hyun Ahn and L. Jay Guo, High-Speed Roll-to-Roll Nanoimprint Lithography on Flexible Plastic Substrates, *Adv. Mater.* 2008, 20, 2044 – 2049.
- [71] Se Hyun Ahn and L. Jay Guo, Large-Area Roll-to-Roll and Roll-to-Plate Nanoimprint Lithography: A Step toward High-Throughput Application of Continuous Nanoimprinting, *ACS Nano*, 2009, 3 (8), 2304 – 2310.
- [72] Chou S. Y. , Krauss P. R. , Zhang W. , et al. , Sub-10 nm imprint lithography and applications. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1997, 15 (6) , 2897 – 2904.
- [73] Wang J, Sun X. , Chen L. , et al. Direct nanoimprint of submicron organic light-emitting structures, *Applied Physics Letters*, 1999, 75 (18) , 2767 – 2769.
- [74] Lebib A. , Chen Y. , Bourneix J. , et al. , Nanoimprint lithography for a large area pattern replication *Microelectronic Engineering*, 1999, 46 (1-4) , 319 – 322.
- [75] Pfeiffer K. , Bleidiessel, Gruetzner G. , et al. , Suitability of new polymer materials with adjustable glass temperature for nano-imprinting *Microelectronic Engineering*, 1999, 46 (1 – 4) , 431 – 434.
- [76] Studer V. , Pepin A. , Chen Y. , Nanoembossing of thermoplastic polymers for microfluidic applications. *Applied Physics Letters*, 2002, 80 (19) , 3614 – 3616.
- [77] Beck M. , Graczyk M. , Maximov I. , et al. , Improving stamps for 10 nm level wafer scale nanoimprint lithography, *Microelectronic Engineering*, 2002, 61 – 62, 441 – 448.
- [78] Perret C. , Gourgon C. , Lazzarino F. , et al. , Characterization of 8-in. wafers printed by nanoimprint lithography, *Microelectronic Engineering*, 2004, 73 – 74, 172 – 177.
- [79] Haisma J. , Nanoimprint lithography combined with direct bonding: A possibility to construct quantum dots, wires, and planes in vertical cascade, *Applied Physics Letters*, 2006, 89, 89 – 91.
- [80] P. Voisin, M. Zelsmann, R. Cluzel, E. Pargon, C. Gourgon, J. Boussey, Characterisation of ultraviolet nanoimprint dedicated resists, *Microelectronic Engineering* 84 (2007) ,

967 - 972.

- [81] Kosta Selinidis, Ecron Thompson, Ian McMackin, Joseph Perez, S. V. Sreenivasan, Douglas J. Resnick, Defect inspection of imprinted 32 nm half pitch patterns, Photomask Technology 2008, edited by Hiroichi Kawahira, Larry S. Zurbrick, Proc. of SPIE Vol. 7122.
- [82] John P. Hulme, Seong Soo A. An, Nicholas Goddard, Yuji Miyahara, Akio Oki, . Fabrication of a flexible multi-referenced surface plasmon sensor using room temperature nanoimprint lithography, Current Applied Physics 9 (2009) 185 - 188.
- [83] Chen Gao, Shao-Ren Deng, Jing Wan, Bing-Rui Lu, Ran Liu, Ejaz Huq, Xin-Ping Qu, Yifang Chen, 22 nm silicon nanowire gas sensor fabricated by trilayer nanoimprint and wet etching, Microelectronic Engineering 87 (2010) 927 - 930.
- [84] Pelzer R. , Gourgon C. , Landis S. , et al. , Nanoimprint Lithography-Full Wafer Replication of Nanometer Features, In, Chiao J. C. , Jamieson D. N. , Faraone L. et al. , Proc. Of SPIE-Micro- and Nanotechnology: Materials, Processes, Packaging, and Systems II, Bellingham, WA, 2005, 5650, 256 - 259.
- [85] [http://www.manufacturing.gov/pdf/NSTCIWGMFGRD\\_March2008\\_Report.pdf](http://www.manufacturing.gov/pdf/NSTCIWGMFGRD_March2008_Report.pdf).
- [86] [http://www.ist-mona.org/pdf/MONA\\_v14\\_final.pdf](http://www.ist-mona.org/pdf/MONA_v14_final.pdf).
- [87] <http://sj.media.edu.cn/sino-euro/Fp7.html>.
- [88] <http://www.nanonex.com/machines.htm>.
- [89] <http://www.molecularimprints.com/products.php>.
- [90] [http://www.evgroup.com/en/products/lithography/nil\\_systems/](http://www.evgroup.com/en/products/lithography/nil_systems/).
- [91] <http://www.suss.com/products/imprinting-systems.html>.
- [92] <http://www.obducat.com/Products-53.aspx>.
- [93] Hongbo Lan, Yucheng Ding, Hongzhong Liu, Bingheng Lu. Review of the wafer stage for nanoimprint lithography, Microelectronic Engineering 84 (2007), 684 - 688.
- [94] 贺得建. 纳米压印技术光刻技术原理与实验研究. 华中科技大学硕士学位论文, 2004.
- [95] 胡晓峰. 纳米热压印设备与实验研究, 华中科技大学硕士学位论文, 2005.
- [96] Chen Gao, Shao-Ren Deng, Jing Wan, Bing-Rui Lu, Ran Liu, Ejaz Huq, Xin-Ping Qu, Yifang Chen. 22 nm silicon nanowire gas sensor fabricated by trilayer nanoimprint and wet etching. Microelectronic Engineering 87 (2010) 927 - 930.
- [97] Shi J, Wang Z M, Bao K, P (E) Roz C, Belotti M, Xu L P, Luo C X, Sun M H, Zhang B, Ji H, OuYang Q, Chen Y, 纳米光子结构软膜紫外光固化纳米压印技术, 2006 4 (3) .
- [98] Guoming Zhang, Jin Zhang, Guoyong Xie, Zhongfan Liu, Huibo Shao, Cicada Wings: A Stamp from Nature for Nanoimprint Lithography, Small, 2006, 2 (12): 1440 - 1443.
- [99] 李海华, 李小丽, 王庆康. 纳米压印技术中模板表面的气相法抗黏连修饰. 上海交通大学学报, 2007 年 10 期.



- [100] 黄康, 李海华, 王庆康. 纳米压印技术中残余胶刻蚀工艺研究. 半导体技术, 2010 年第 35 卷第 4 期, 357 – 360.
- [101] Zhiwei Li, Yanni Gu, Lei Wang, Haixiong Ge, Wei Wu, Qiangfei Xia, Changsheng Yuan, Yanfeng Chen, Bo Cui and R. Stanley Williams, Hybrid Nanoimprint-Soft Lithography with Sub-15 nm Resolution, *Nano Lett.*, 2009, 9 (6), p2306 – 2310.
- [102] 张海峰. 全自动聚合物微流控芯片压印机的研究与设计. 浙江大学硕士学位论文, 2005.
- [103] 申溯, 周雷, 魏国军, 陈林森. 微区微纳米压印技术及设备, 光学精密工程, 2009, 17 (4): 807 – 812.
- [104] <http://xjgx.suda.edu.cn/content.asp?id=98>.
- [105] <http://www.china-nanoimprint.com/>.
- [106] <http://b2b.toocle.com/detail-5204709.html>.
- [107] <http://wlw.elead.net/zxxz/jdxx/gzwx/537553.shtml>.
- [108] <http://patft.uspto.gov/>.
- [109] <http://www.molecularimprints.com/Technology/stepandrepeat.html>.
- [110] Cornish T., Branch D. W., Wheeler B. C., et al., Microcontact printing: a versatile technique for the study of synaptogenic molecules, *Molecular and Cellular Neuroscience*, 2002, 20, 140 – 153.
- [111] Xia Y., Whitesides G. M., Soft lithography. *Rev Mater Sci.*, 1998, 28 (1), 153 – 184.
- [112] Xia Y., Whitesides G. M., Soft lithography. *Angew Chem Int Ed.*, 1998, 37 (5), 550 – 575.
- [113] Kumar A., Whitesides G. M., Features of gold having micrometer to centimeter dimension can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol “ink” followed by chemical etching. *Applied Physics Letters*, 1993, 63 (14), 2002 – 2004.
- [114] Xia Y., Kim E., Zhao X. M., et al., Complex optical surfaces formed by replica molding against elastomeric masters. *Science*, 1996, 273 (5273), 347 – 349.
- [115] Zhao X. M., Xia Y., Whitesides G. M. Fabrication of three-dimensional microstructures: microtransfer molding. *Adv. Mater.*, 1996, 8, 837 – 840.
- [116] Kim E., Xia Y., Whitesides G. M., Polymer microstructures formed by moulding in capillaries, *Nature*, 1995, 376 (6541), 581 – 584.
- [117] Kim E., Xia Y., Zhao X. M., et al., Solvent-assisted microcontact molding: a convenient method for fabricating three-dimensional structures of polymeric materials, *Adv. Mater.*, 1997, 9, 651 – 654.
- [118] Quake S. R., Scherer A., From micro-to nanofabrication with soft materials, *Science*, 2000, 290, 1536 – 1540.
- [119] Xiao D., Le T. V., Wirth M. J., Surface modification of the channels of poly (dimethylsi-

loxane) microfluidic chips with polyacrylamide for fast electrophoretic separations of proteins, *Anal. Chem.*, 2004, 76 (7), 2055–2061.

- [120] McDonald J. C., Duffy D. C., Anderson J. R., et al., Fabrication of microfluidic systems in poly (dimethylsiloxane), *Electrophoresis*, 2000, 21 (1), 27–40.
- [121] McDonald J. C., Whitesides G. M., Poly (dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35 (7), 491–499.
- [122] Bruin G. J. M., Recent developments in electrokinetically driven analysis on microfabricated devices, *Electrophoresis*, 2000, 21 (18), 3931–3951.
- [123] Kim J. H., Kang C. J., Kim Y. S., A disposable polydimethylsiloxane-based diffuser micropump actuated by piezoelectric-disc, *Microelectronic Eng.*, 2004, 71, 119–124.
- [124] Inatomi K. -I., Izuo S. -I., Lee S. -s., et al., Electrophoresis of DNA in micro-pillars fabricated in polydimethylsiloxane, *Microelectronic Eng.*, 2003, 70, 13–18.
- [125] Heule M., Gauckler L. J., Miniaturised arrays of tin oxide gas sensors on single microhot-plate substrate fabricated by micromolding in capillaries, *Sensors and Actuators B*, 2003, 93, 100–106.
- [126] Huang S., Mau A. W. H., Turney T. W., et al., Patterned growth of well-aligned carbon nanotubes; a soft-lithographic approach, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104 (10), 2193–2196.
- [127] Hu J., Beck R. G., Deng T., et al., Using soft lithography to fabricate GaAs/AlGaAs heterostructure field effect transistors, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71 (14), 2020–2022.
- [128] Kunnavakkam M. V., Houlihan F. M., Schlax M., et al., Low-cost, low-loss microlens arrays fabricated by soft-lithography replication process. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82, 1152–1154.
- [129] Jakeway S. C., Crabtree H. J., Veres T., et al., Transition of MEMS technology to nanofabrication. In: Wayner D., Akinaga H., Saile V. et al. *International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems (ICMENS03)*. Banff, Alberta, Canada, 2003, 118–122.
- [130] L. Jay Guo, Recent progress in nanoimprint technology and its applications, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 123–141.
- [131] Li M. T. 2003 PhD Thesis Princeton University, Princeton.
- [132] Taniguchi J., Tokano Y., Miyamoto I., Komuro M., Hiroshima H., Kobayashi K., Miyazaki T. and Ohya H. 2000 Japan. *J. Appl. Phys. Part 1—Regular Papers Short Notes Rev. Papers* 39 7070.
- [133] Taniguchi J., Tokano Y., Miyamoto I., Komuro M. and Hiroshima H. 2002 *Nanotechnology* 13, 592.
- [134] Pang S. W., Tamamura T., Nakao M., Ozawa A. and Masuda H. 1998 *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 1145.
- [135] Yoshihiko Hirai, Polymer science in nanoimprint lithography, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2005, 18 (4): 551–558.



- [136] Jing Chen, Jian Shi, Andrea Cattoni, Dominique Decanini, Zhengtang Liu, Yong Chen, Anne-Marie Haghir-Gosnet. A versatile pattern inversion process based on thermal and soft UV nanoimprint lithography techniques, *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 899 – 903.
- [137] <http://www.microresist.de/>.
- [138] Iris Bergmair, Michael Mühlberger, Kurt Hingerl, Ekaterina Pshenay-Severin, Thomas Pertsch, Ernst Bernhard Kley, Holger Schmidt, Rainer Schöfner. 3D materials made of gold using Nanoimprint Lithography. *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 1008 – 1010.
- [139] Lister K A et al 2004 Direct imprint of sub – 10 nm features into metal using diamond and sic stamps *J. Vac. Sci. Technol. B* 22 3257 – 3259.
- [140] Chou S Y, Keimel C and Gu J 2002 Ultrafast and direct imprint of nanostructures in silicon *Nature* 417 835 – 837.
- [141] Auger M A et al 2005 Molding and replication of ceramic surfaces with nanoscale resolution *Small* 1 300 – 309.
- [142] Stutzmann N et al 2002 Microcutting materials on polymer substrates *Adv. Funct. Mater.* 12 105 – 109.
- [143] 刘立建, 谢进, 王家楫. 聚焦离子束 (FIB) 技术及其在微电子领域中的应用. *半导体技术*, 2001, 26 (2), 19 – 24.
- [144] 毕建华, 陆家和. 聚焦离子束 (FIB) 刻蚀在光电子器件方面的应用. *真空科学与技术*, 1994, 14 (4), 299 – 306.
- [145] Phaneuf M. W., Applications of focused ion beam microscopy to materials science specimens, *Micron*, 1999, 30, 277 – 288.
- [146] Verkleij D., The use of the Focused Ion Beam in failure analysis, *Microelectron Reliability*, 1998, 38, 869 – 876.
- [147] J.-F. Lin, J. P. Bird, L. Rotkina, and P. A. Benett, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 802 (2003).
- [148] S. Scholz, C. Griffiths, S. Dimov, E. Brousseau, G. Lalev, P. Petkov, New Process Chains for Replicating Micro and Nano Structured Surfaces with Bio-mimetic Applications, ANTEC 2009 - Proceedings of the 67th Annual Technical Conference & Exhibition, Chicago, IL, 2009.
- [149] S. Youn, M. Takahashi, H. Goto, R. Maeda, *Microelectronic Engineering* 83 (11 – 12) (2006) 2482 – 2492.
- [150] E. Platzgummer, H. Loeschner, G. Gross, Projection maskless patterning for nanotechnology applications, in: 52nd International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication, AVS, 2008, 2059 – 2063.
- [151] Bo Wang, Changhe Zhou, Shunquan Wang, and Jijun Feng, Polarizing beam splitter of a deep-etched fused-silica grating, *Opt. Lett* 2007, 32, 1299 – 1301

- [152] 周常河, 冯吉军, 郑将军, 贾伟, 曹红超, 吕鹏. 深刻蚀光栅及其应用. 激光与光电子学进展, 2009, 46 (2) 29.
- [153] Shunquan Wang, Changhe Zhou, Huayi Ru, and Yanyan Zhang, Optimized condition for etching fused-silica phase gratings with inductively coupled plasma technology, *Appt Opt.* 2005, 44, 4429 – 4434.
- [154] S. Senturia, in: Digest Technical Papers Transducers03 Conference, Boston, June 8 – 12, 2003, 10 – 15.
- [155] T. Tsuchiya, O. Tabata, J. Sakata, Y. Taga, *J. Microelectromech. Syst.* 7 (1998) 106 – 113.
- [156] M. Crichton, Prey, Harper Collins Publishers, Inc., New York, 2002.
- [157] L. Vojkuvka, L. F. Marsal, J. Ferr'e-Borrull, P. Formentin, J. Pallar'es, *Superlattices Microstruct.* 44 (2008) 577.
- [158] H. Masuda, Y. Matsui, M. Yotsuya, F. Matsumoto, K. Nishio, *Chem. Lett.* 33 (2004) 584.
- [159] S. K. Hwang, S. H. Jeong, H. Y. Hwang, O. J. Lee, K. H. Lee, *Korean J. Chem. Eng.* 19 (2002) 467.
- [160] C. L. Cheung, R. J. Nikolic, C. E. Reinhardt, T. F. Wang, *Nanotechnology* 17 (2006) 1339.
- [161] G. H. Jeong, J. K. Park, K. K. Lee, J. H. Jang, C. H. Lee, H. B. Kang, C. W. Yang, S. J. Suh, Fabrication of low-cost mold and nanoimprint lithography using polystyrene nanosphere, *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 51 – 55.
- [162] Chun-Wen Kuo, Jau-Ye Shiu, Yi-Hong Cho, and Peilin Chen, Fabrication of large-area periodic nanopillar arrays for nanoimprint lithography using polymer colloid masks, *Adv. Mater.* 2003, 15, No. 13, July 4. 1065 – 1068.
- [163] C. L. Haynes, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 5599.
- [164] J. C. Hulteen, P. Van Duyne, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 1553.
- [165] M. Winzer, M. Kleiber, N. Dix, R. Wiesendanger, *Appl. Phys. A* 63 (1996) 617.
- [166] S. P. Li, W. S. Lew, Y. B. Xu, A. Hirohata, A. Samad, F. Baker, J. A. C. Bland, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 748.
- [167] C. Haginoya, M. Ishibashi, K. Koike, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2934.
- [168] O. D. Velev, P. M. Tessier, A. M. Lenhoff, E. W. Kaler, *Nature* 401 (1999) 548.
- [169] Sooyeon Park, Geehong Kim, Keebong Choi, Jaejong Lee, Fabrication of a 3D stamp with the micro- and nano-scale patterns through combined NIL and optical lithography processes, *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 968 – 971.
- [170] Jaszewski R W, Schiff H, Schnyder B, Schneuwly A and Groning P 1999 *Appl. Surf. Sci.* 143, 301



- [171] Parikh A N, Allara D L, Azouz I B and Rondelez F 1994 J. Phys. Chem. 98 7577.
- [172] Taniguchi J, Kawasaki T, Tokano Y, Kogo Y, Miyamoto I, Komuro M, Hiroshima H, Sakai N and Tada K 2002 Japan. J. Appl. Phys. Part 1—Regular Papers Short Notes Rev. Papers 41, 4194.
- [173] Khang D Y, Kang H, Kim T and Lee H H 2004 Nano Lett. 4, 633.
- [174] Khang D Y and Lee H H 2004 Langmuir 20, 2445.
- [175] H. Schiff, S. Saxer, S. Park, C. Padeste, U. Piele, J. Gobrecht, Nanotechnology 16 (2005) S171.
- [176] F. A. Houle, S. Raoux, D. C. Miller, C. Jahnes, S. Rossnagel, J. Vac. Sci. Technol. B 26 (2008) 1301.
- [177] K. -I. Nakamatsu, N. Yamada, K. Kanda, Y. Haruyama, S. Matsui, J. Appl. Phys. 45 (2006) L954.
- [178] M. Zelsmann, C. Alleaume, D. Truffier-Boutry, A. Francone, A. Beaurain, B. Pelissier, J. Boussey, Degradation and surfactant-aided regeneration of fluorinated anti-sticking mold treatments in UV nanoimprint lithography, Microelectronic Engineering 87 (2010) 1029 – 1032.
- [179] 邹海霞, 喻爱芳. 新型共聚酯——PETG. 合成纤维, 2004 (1), 16 – 18.
- [180] 王开林, 吴俊华, 侯志忠, 等. 板材用共聚酯 PETG 的合成. 精细石油化工, 2003 (11), 27 – 31.
- [181] Nils Roos, Matthias Wissen, Theomas Glinsner. Impact of vacuum environment on the hot embossing process. Proceedings of SPIE Vol. 5037 (2003) .
- [182] 方开泰, 马长兴. 正交与均匀实验设计. 北京: 科学出版社, 2001.
- [183] 金建东, 周治平, 寇文兵. 用正交实验法优化多晶硅制备工艺参数. 传感器技术, 2003, 22 (11), 9 – 11.
- [184] H. -C. Scheer, H. Schulz; "A Contribution to the Flow Behaviour of Thin Polymer Films during Hot Embossing Lithography", Microelectronic Engineering 56, (2001) 311 – 332.
- [185] H. Schulz, M. Wissen, H. -C. Scheer; "Local mass transport and its effect on global pattern replication during hot embossing", 28. MNE-Conf., Sept. 2002, Lugano, CH, Microelectronic Engineering 67-68 (2003) 657 – 663.
- [186] 阿克洛尼斯·J·J 著. 吴立衡译. 聚合物黏弹性引论. 北京: 科学出版社, 1986.
- [187] 吴其晔. 高分子材料流变学导论. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [188] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990.
- [189] H. Schiff, C. David, M. Gabriel, Nanoreplication in polymers using hot embossing and injection molding, Microelectronic Engineering 2000, 53: 171 – 174.
- [190] D. W. van Krevelen, Properties of Polymers, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [191] V. Sirotkin, A. Svintsov, S. Zaitsev, in: 4th MEL-ARI/NID Workshop, Duisburg, Ger-



many, 1999.

- [192] Schiff H, Heyderman L J, Maur M A D and Gobrecht J 2001 Nanotechnology 12 173.
- [193] Otto M, Bender M, Hadam B, Spangenberg B and Kurz H 2001 Microelectron. Eng. 57 – 8 361.
- [194] Scheer H C, Schulz H, Hoffmann T and Torres C M S 1998 J. Vac. Sci. Technol. B 16 3917.
- [195] Bird R. B. , Armstrong R. C. , Hassager O. , Fluid Mechanics, Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. 1, John Wiley, 1987, 35 – 47.
- [196] Heyderman L. J. , Schiff H. , David C. , et al. , Flow behaviour of thin polymer films used for hot embossing lithography, Microelectronic Engineering, 2000, 54, 229 – 245.
- [197] Makoto Okada, Mayuko Shibata, Yuichi Haruyama, Kazuhiro Kanda, Yoshihiko Hirai, Shinji Matsui, Cross-sectional observation of nanoimprint resins filled in SiO<sub>2</sub>/Si mold pattern using scanning electron microscopy, Microelectronic Engineering 87 (2010) 1159 – 1163.
- [198] Kazutomo Osari, Noriyuki Unno, Jun Taniguchi \*, Ken-ichi Machinaga, Takeshi Ohsaki, Nobuji Sakai, Evaluation of filling behavior on UV nanoimprint lithography using release coating, Microelectronic Engineering 87 (2010) 918 – 921.
- [199] Gourgon, C et al 2003 Influence of pattern density in nanoimprint lithography J. Vac. Sci. Technol. B 21 98 – 105.
- [200] Lazzarino F, Gourgon C, Schiavone P and Perret C 2004 Mold deformation in nanoimprint lithography J. Vac. Sci. Technol. B 22 3318 – 22.
- [201] Graham L W Cross, The production of nanostructures by mechanical forming, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 363 – 386.
- [202] 韩雪松, 于思远, 林滨. 分子动力学计算机仿真的现状. 新技术新工艺, 2001 (5), 12 – 15.
- [203] 张立红, 张军. 分子动力学模拟方法及其误差分析. 青岛大学报, 2003, 16 (2), 24 – 28.
- [204] 文玉华, 朱如曾, 周富信, 等. 分子动力学模拟的主要技术. 力学进展, 2003, 33 (1), 65 – 73.
- [205] 樊康旗, 贾建援. 经典分子动力学模拟的主要技术. 微纳电子技术, 2005 (3), 133 – 138.
- [206] 陈强, 曹红红, 黄海波. 分子动力学中势函数研究, 天津理工学院学报, 2004, 20 (2), 101 – 105.
- [207] 钱学森. 物理力学讲义. 北京: 科学出版社, 1962, 223 – 227.
- [208] 崔守鑫, 胡海泉, 肖效光, 等. 分子动力学模拟基本原理和主要技术. 聊城大学学报 (自然科学版), 2005, 18 (1), 30 – 34.
- [209] J. M. Haile, Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods, Wiley, New York, 1992.



- [210] Chung Han Yao, Chih Hang Chang, Chih Wei Hsieh, Cheng Kuo Sung \*, Effects of mold shape and sidewall roughness on nanoimprint by molecular dynamics simulation, *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 864 – 868.
- [211] Hong HOCHENG and Chin Chung NIEN, In-situ Monitoring of Cavity Filling in Nanoimprints by Capacitance, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 45, No. 6B, 2006, pp. 5590 – 5596.
- [212] Y. Hirai, T. Konishi, T. Yoshikawa, and S. Yoshida, *J. Vac. Sci. Technol. B* 22 (2004) 1.
- [213] M. Mooney, *J. Appl. Phys.*, 11, (1940) 582; R. S. Rivlin, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A242, (1949) 173.
- [214] <http://www.mscsoftware.com>.
- [215] Hirai Y, Kikuta H and Sanou T 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* 21 2777.
- [216] Guo L J, Krauss P R and Chou S Y 1997 *Appl. Phys. Lett.* 71 1881.
- [217] McAlpine M C, Friedman R S and Lieber D M 2003 *Nano Lett.* 3 443.
- [218] D. S. Macintyre, Y. Chen, D. Gourlay, E. Boyd, D. Moran, X. Cao, K. Elgaid, C. R. Stanley, I. Thayne, S. Thoms, *J. Vac. Sci. Technol. B* 2003, 21, 2783.
- [219] Austin M D and Chou S Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* 81 4431.
- [220] C. C. Cedeno, J. Seekamp, A. P. Kam, T. Hoffmann, S. Zankovych, C. M. S. Torres, C. Menozzi, M. Cavallini, M. Murgia, G. Ruani, F. Biscarini, M. Behl, R. Zentel, J. Ahopelto, *Microelectronic Engineering* 2002, 61 – 2, 25.
- [221] L. J. Guo, P. R. Krauss, S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71, 1881.
- [222] Zhang W., Chou S. Y., Fabrication of 60-nm transistors on 4-in. wafer using nanoimprint at all lithography levels, *Applied Physics Letters*, 2003, 83 (8), 1632 – 1634.
- [223] Y. Chen, D. Macintyre, E. Boyd, D. Moran, I. Thayne, S. Thoms, *J. Vac. Sci. Technol. B* 2002, 20, 2887.
- [224] Hirai Y, Harada S, Kikuta H, Tanaka Y, Okano M, Isaka S and Kobayasi M 2002 *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 2867.
- [225] Wang J, Schablitsky S, Yu Z N, Wu W and Chou S Y 1999 *J. Vac. Sci. Technol. B* 17, 2957.
- [226] Wu W, Cui B, Sun X Y, Zhang W, Zhuang L, Kong L S and Chou S Y 1998 *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 3825.
- [227] McClelland G M, Hart M W, Rettner C T, Best M E, Carter K R and Terris B D 2002 *Appl. Phys. Lett.* 81, 1483.
- [228] H. Cao, Z. N. Yu, J. Wang, J. O. Tegenfeldt, R. H. Austin, E. Chen, W. Wu, S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 174.
- [229] L. J. Guo, X. Cheng, C. F. Chou, *Nano Letters* 2004, 4, 69.

- [230] J. D. Hoff, L. J. Cheng, E. Meyhofer, L. J. Guo, A. J. Hunt, Nano Letters 2004, 4, 953.
- [231] Zhang W and Chou S Y 2001 Multilevel nanoimprint lithography with submicron alignment over 4 in. Si wafers Appl. Phys. Lett. 79, 845 – 847.
- [232] Li M T, Chen L and Chou S Y 2001 Appl. Phys. Lett. 78, 3322.
- [233] Alexandra Boltasseva, Vladimir M. Shalaev, Fabrication of optical negative-index metamaterials; Recent advances and outlook, Metamaterials 2 (2008) 1 – 17.
- [234] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, Nanoimprint lithography, J. Vac. Sci. Technol. B 14 (1996) 4129.
- [235] W. Wu, E. Kim, E. Ponizovskaya, Z. Liu, Z. Yu, N. Fang, Y. R. Shen, A. M. Bratkovsky, W. Tong, C. Sun, X. Zhang, S.-Y. Wang, R. S. Williams, Optical metamaterials at near and mid-IR range fabricated by nanoimprint lithography, Appl. Phys. A 87 (2007) 147.
- [236] V. A. Fedotov, A. S. Schwanecke, N. I. Zheludev, Nano Lett. 7 (2007) 1996 – 1999.
- [237] A. Papakostas, A. Potts, D. M. Bagnall, S. L. Prosvirnin, H. J. Coles, N. I. Zheludev, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 107404.
- [238] A. V. Rogacheva, V. A. Fedotov, A. S. Schwanecke, N. I. Zheludev, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 17, 7401.
- [239] Shao-Ren Deng, Bing-Rui Lu, Bi-Qing Dong, Jing Wan, Zhen Shu, Jing Xue, Yifang Chen, Ejaz Huq, Ran Liu, Xin-Ping Qu, Effective polarization control of metallic planar chiral metamaterials with complementary rosette pattern fabricated by nanoimprint lithography, Microelectronic Engineering 87 (2010) 985 – 988.
- [240] B. R. Lu, J. Wan, Z. Shu, S. Q. Xie, Y. Chen, E. Huq, X. P. Qu, R. Liu, Microelectron. Eng. 86 (2009) 619 – 621.
- [241] Seh-Won Ahn, Ki-Dong Lee, Jin-Sung Kim, Sang Hoon Kim, Joo-Do Park, Sarng-Hoon Lee and Phil-Won Yoon, Fabrication of a 50 nm half-pitch wire grid polarizer using nanoimprint lithography, Nanotechnology 16 (2005) 1874 – 1877.
- [242] N. Fang, H. Lee, C. Sun, X. Zhang, Science 308 (2005) 534 – 537.
- [243] G. Shvets, Y. A. Urzhumov, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 24, 3902.
- [244] Zhen-Cheng Xu, Shen-Qi Xie, Zhen Shu, Bing-Rui Lu, Jing Wan, Yifang Chen, Ejaz Huq, Xin-Ping Qu, Ran Liu \*, Fabrication and characterization of high extinction ratio transmission polarizers, Microelectronic Engineering 87 (2010) 1005 – 1007.
- [245] Watanabe K. , Morita T. , Kometani R. , Nanoimprint using three-dimensional microlens mold made by focused-ion-beam chemical vapor deposition, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2004, 22 (1) , 22 – 26.



- [246] Harrison R. G. , The cultivation of tissues in extraneous media as a method of morphogenetic study, *Anat. Rec.* , 1912, 6, 182 – 193.
- [247] Weiss P. , Experiments on cell and axon orientation in vitro; the role of colloidal exudates in tissue organization, *J. Exp. Zoo.* , 1945, 100, 353 – 386.
- [248] Walboomers X. F. , Croes H. J. E. , et al. , Growth behavior of fibroblasts on microgrooved polystyrene, *Biomaterials*, 1998, 19, 1861 – 1868.
- [249] Oakley C. , Brunette D. M. , Response of single, pairs, and clusters of epithelial cells to substratum topography, *Biochem. Cell Biol.* , 1995, 73, 473 – 489.
- [250] Rajnicek A. M. , McCaig C. D. , Guidance of CNS growth cones by substratum grooves and ridges; effects of inhibitors of the cytoskeleton, calcium channels and signal transduction pathways, *J. Cell Sci.* , 1997, 110, 2915 – 2924.
- [251] Li M. , Glawe J. D. , Green H. , et al. , Effect of high-aspect-ratio microstructures on cell growth and attachment, First Annual International IEEE-EMBS Special Topic Conference on Microtechnologies in Medicine and Biology, Lyon, 2000, 66, 531 – 536.
- [252] Tan J. , Saltzman W. M. , Topographical control of human neutrophil motility on micropatterned materials with various surface chemistry, *Biomaterials*, 2002, 23, 3215 – 3225.
- [253] X. T. Vu, R. GhoshMoulick, J. F. Eschermann, R. Stockmann, A. Offenhäuser, S. Ingebrandt, Fabrication and application of silicon nanowire transistor arrays for biomolecular detection, *Sensors and Actuators B* 144 (2010) 354 – 360.
- [254] Van N. Truskett and Michael P. C. Watts, Trends in imprint lithography for biological applications, *TRENDS in Biotechnology* Vol. 24 No. 7 July 2006, 312 – 317.
- [255] <http://www.bccresearch.com>.
- [256] G. Y. Jung, S. Ganapathiappan, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. L. Olynick, Y. Chen, W. M. Tong, R. S. Williams, *Appl. Phys. A* 78, 1169 – 1173 (2004) .
- [257] Y. Chen, G. Y. Jung, D. A. A. Ohlberg, X. Li,; D. R. Stewart,; J. O Jeppesen, .; K. A. Nielsen,; J. F. Stoddart, R. S. Williams, *Nanotechnology* 14, 462 – 468 (2003) .
- [258] Huang X D, Bao L R, Cheng X, Guo L J, Pang S W and Yee A F. Reversal imprinting by transferring polymer from mold to substrate. 2002, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 2872 – 2876.
- [259] Ge H et al 2005 Cross-linked polymer replica of a nanoimprint mold at 30 nm half-pitch *Nano Lett.* 51, 79 – 82.
- [260] Chen Y et al 2003 Nanoscale molecular-switch devices fabricated by imprint lithography *Appl. Phys. Lett.* 82, 1610.
- [261] J. I. Martín, J. Nogués, Kai Liu, J. L. Vicent, Ivan K. Schuller, Ordered magnetic nanostructures; fabrication and properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 256 (2003) 449 – 501.

- [262] Levene M J, Kurlach J, Turner S W, Foquet M, Craighead H G and Webb W W 2003 *Science* 299, 682.
- [263] Tegenfeldt J O, Bakajin O, Chou C-F, Chan S, Austin R H, Chan E, Duke T and Cox E C 2001 *Phys. Rev. Lett.* 86, 1378.
- [264] Hoff J D, Cheng L J, Meyhofer E, Guo L J and Hunt A J 2004 *Nano Lett.* 4 853.
- [265] L. -J. Cheng, M. -T. Kao, E. Meyhofer, and L. J. Guo, "Highly Efficient Guiding of Microtubule Transport with Imprinted CYTOP Nanotracks," *Small*, Vol. 1 (4), pp. 409 – 414, 2005.
- [266] C. F. Madigan, M. H. Lu, J. C. Sturm, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1650.
- [267] J. J. Wierer, M. R. Krames, J. E. Epler, N. F. Gardner, M. G. Craford, J. R. Wendt, J. A. Simmons, M. M. Sigalas, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3885.
- [268] R. Windisch, P. Heremans, A. Knobloch, P. Kiesel, G. H. Dohler, B. Dutta, G. Borghs, L. -J. Cheng, M. -T. Kao, E. Meyhöfer, and L. J. Guo, to be published in *Small*, 2005 *Lett.* 74 (1999) 2256.
- [269] I. Schnitzer, E. Yablanovitch, C. Canau, T. J. Gmitter, A. Scherer, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 2174.
- [270] R. H. Jordan, L. J. Rothberg, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1997.
- [271] A. Kock, E. Gornik, M. Hauser, K. Beinstingl, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 2327.
- [272] J. M. Lupton, B. J. Matterson, I. D. W. Samuel, M. J. Jory, W. L. Barnes, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3340.
- [273] K. Ishihara, M. Fujita, I. Matsubara, T. Asano, S. Noda, H. Ohata, A. Hirasawa, H. Nakada, N. Shimoji, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 111114.
- [274] M. Fujita, T. Ueno, K. Ishihara, T. Asano, S. Noda, H. Ohata, T. Tsuji, H. Nakada, N. Shimoji, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 5769.
- [275] Ali Ozhan Altun, Sohee Jeon, Jongyoun Shim, Jun-Ho Jeong, Dae-Geun Choi, Ki-Don Kim, Jun-Hyuk Choi, Soon-Won Lee, Eung-Sug Lee, Hyung-Dol Park, Jae R. Youn, Jang-Joo Kim, Yong-Hee Lee, Jae-Wook Kang. /*Organic Electronics* 11 (2010) 711 – 716.
- [276] J. Y. Chen, K. W. Sun, Enhancement of the light conversion efficiency of silicon solar cells by using nanoimprint anti-reflection layer, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 629 – 633.
- [277] M. ALEXE, C. HARNAGEA, and D. HESSE, Non-Conventional Micro- and Nanopatterning Techniques for Electroceramics, *Journal of Electroceramics*, 12, 69 – 88, 2004.
- [278] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57 – 61.
- [279] J. D. Jambreck, H. Schmitt, B. Amon, M. Rommel, A. J. Bauer, L. Frey, Fabrication



of metallic SPM tips by combining UV nanoimprint lithography and focused ion beam processing, *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 1123 – 1126.

- [280] H. Schmitt, L. Frey, H. Ryssel, M. Rommel, C. Lehrer, *J. Vac. Sci. Technol. B* 25 (2007) 785 – 790.
- [281] [http://www.molecularimprints.com/NewsEvents/news\\_articles04/PR-MIT-v2.pdf](http://www.molecularimprints.com/NewsEvents/news_articles04/PR-MIT-v2.pdf).
- [282] C. Picciotto, J. Gao, E. Haorau, W. Wu *Appl. Phys. A*, 339, 1265 (2005) .
- [283] Matsui S, Igaku Y, Ishigaki H, Fujita J, Ishida M, Ochiai Y, Komuro M and Hiroshima H 2001 *J. Vac. Sci. Technol. B* 19 2801; Matsui S, Igaku Y, Ishigaki H, Fujita J, Ishida M, Ochiai Y, Namatsu H and Komuro M 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 688.
- [284] Cheng X, Chang M-H and Guo L J 2004 *Proc. SPIE* 5374 22 – 7.

# 反侵权盗版声明

电子工业出版社依法对本作品享有专有出版权。任何未经权利人书面许可,复制、销售或通过信息网络传播本作品的行为;歪曲、篡改、剽窃本作品的行为,均违反《中华人民共和国著作权法》,其行为人应承担相应的民事责任和行政责任,构成犯罪的,将被依法追究刑事责任。

为了维护市场秩序,保护权利人的合法权益,我社将依法查处和打击侵权盗版的单位和个人。欢迎社会各界人士积极举报侵权盗版行为,本社将奖励举报有功人员,并保证举报人的信息不被泄露。

举报电话:(010)88254396;(010)88258888

传 真:(010)88254397

E-mail: dbqq@phei.com.cn

通信地址:北京市海淀区万寿路173信箱

电子工业出版社总编办公室

邮 编:100036